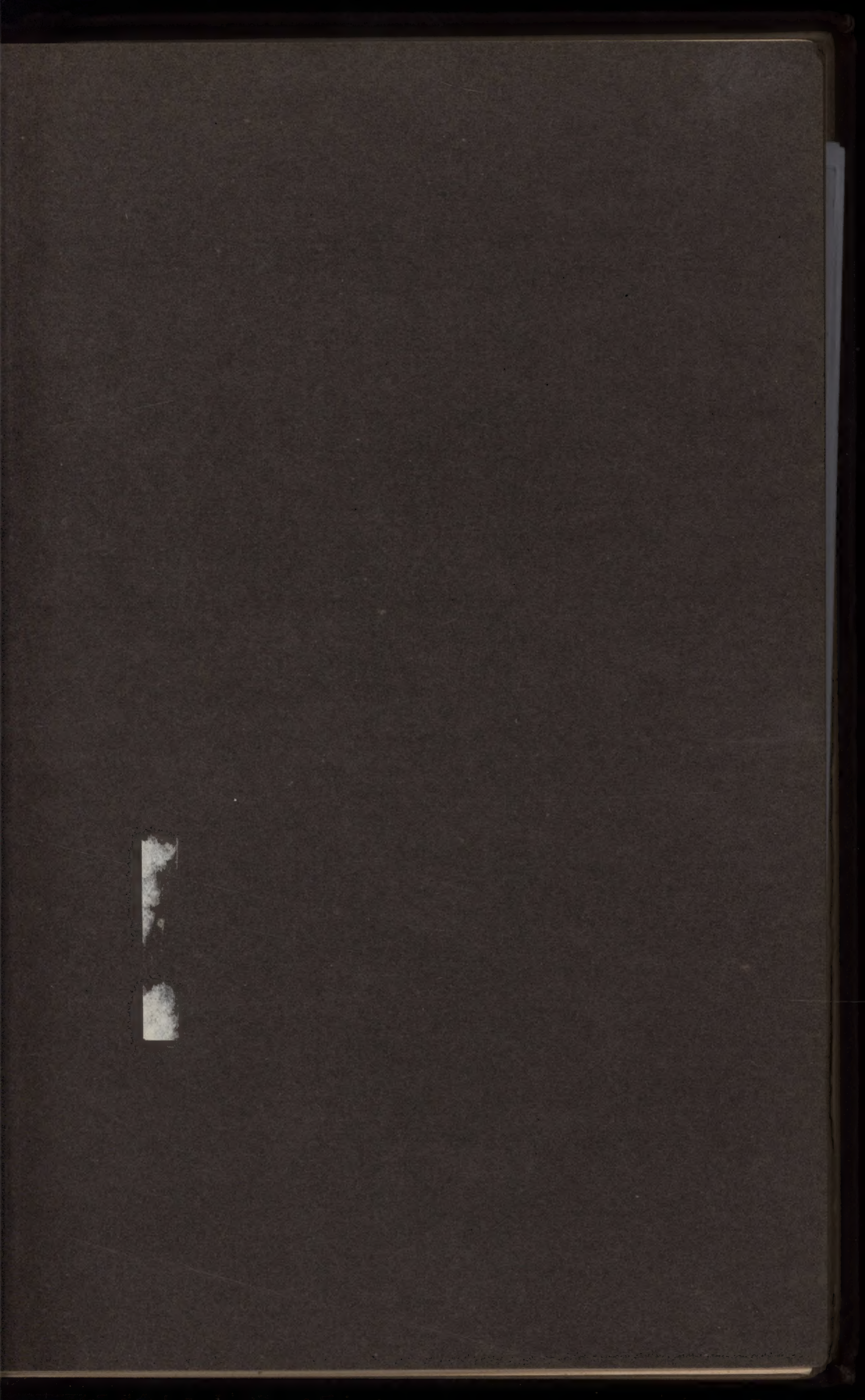

BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE DES ARTS ET MÉTIERS
CRACE-CALVERT
TRAITÉ
DE LA TEINTURE
DES TISSUS
E. LACROIX ÉDITEUR



55 samples

$250—

LAWRIE 101
1st Fr. ed.

TRAITÉ
DE LA TEINTURE
DES TISSUS
ET DE L'IMPRESSION DU CALICOT

BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE-INDUSTRIELLE ET AGRICOLE
Des Arts et Métiers. XLVIII.

TRAITÉ
DE LA TEINTURE
DES TISSUS
ET DE
L'IMPRESSION DU CALICOT
COMPRENANT LES DERNIERS PERFECTIONNEMENTS
APPORTÉS DANS LA PRÉPARATION
ET L'EMPLOI DES COULEURS D'ANILINE

Ouvrage illustré de gravures sur bois et de nombreux échantillons d'étoffes teintes et imprimées

PAR
Feu le Dr **CRACE-CALVERT**, F. R. S.. F. C. S.,
Membre correspondant de l'Académie Royale de Turin,
de la Société médicale de Bruxelles, de la Société industrielle de Mulhouse, Membre honoraire des Sociétés de Pharmacie de Londres et de Paris, etc.

Traduit de l'anglais, par Auguste Guerout licencié ès-sciences, etc.

1 vol. gr. in-8 avec figures dans le texte et de nombreux échantillons. — 1877-1878. — **30 fr**

ÉDITÉ PAR MESSIEURS
JOHN STENHOUSE L. L. D., F. R. S., etc.
ET
Charles **EDWARD GROVES**
Membre des Sociétés chimiques de Londres et de Berlin

TRADUIT DE L'ANGLAIS
SUR LA SECONDE ÉDITION

Par **Auguste GUEROUT**
Licencié ès sciences, Préparateur au muséum d'histoire naturelle

PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE INDUSTRIELLE ET AGRICOLE
EUGÈNE LACROIX
IMPRIMEUR-ÉDITEUR
du *Bulletin officiel de la marine* et de plusieurs Sociétés savantes
54, Rue des Saints-Pères, 54
Près le boulevard Saint-Germain

(1875)

PRÉFACE

Cet ouvrage est formé en majeure partie par le manuscrit d'un traité sur les matières colorantes, non dérivées du goudron, dont la rédaction avait occupé M. Crace-Calvert jusqu'au moment de sa mort. Les rapides progrès que fait chaque jour la chimie ont nécessité de nombreuses additions à ce manuscrit, et, bien que l'auteur n'ait pas l'intention de traiter des couleurs d'aniline, cependant, en raison du grand intérêt qu'elles présentent, tant au point de vue théorique qu'au point de vue pratique, nous avons jugé convenable d'introduire dans cet ouvrage un court aperçu des découvertes les plus récentes de cette branche de l'industrie des matières colorantes.

Dans un livre comme celui-ci, il serait impossible de parler d'une manière complète de tous les produits chimiques qui se rattachent aux matières colorantes, ou d'entrer dans tous les détails techniques de la teinture et de l'impression. Le but de feu le professeur Crace-Calvert n'était que de donner une idée claire et générale de ces importantes et intéressantes questions.

Dans les changements que nous avons faits au manuscrit

original et dans les additions que nous avons jugées nécessaires, nous avons toujours cherché à conserver à l'ouvrage la forme que lui eût donné son auteur s'il eût vécu.

En terminant, nous avons à remercier les fabricants qui ont bien voulu nous fournir des échantillons teints et imprimés, et en particulier MM. Walter Crum et C[ie], MM. Salis-Schwabe et C[ie], MM. Potter et C[ie], MM. Symonds, Cunliff et C[ie] et MM. Wood and Wright, de Manchester ; MM. Heys et C[ie], de Barrhead, près Glascow ; MM. Marnas et C[ie], de Lyon ; MM. Dollfus, Mieg et C[ie] ; M. Gustave Schæfer, de la maison Haeffely et C[ie], au château de Pfastadt, près Mulhouse, qui nous a fourni les échantillons de couleurs d'aniline sur laine ; et spécialement M. Horace Kœchlin, de Wesserling (Alsace), à l'obligeance duquel nous devons nos beaux échantillons d'aniline sur coton et ceux des nouvelles couleurs : la fluorescence, la cœruleine et l'éonine, ainsi que différentes communications épistolaires importantes.

John STENHOUSE.
Charles-Edward GROVES.

Londres, 25 nov. 1875.

NOTICE NÉCROLOGIQUE

SUR LE Dr FRÉDÉRIC CRACE-CALVERT F. R. S.

Le Dr Frédéric Crace-Calvert, F. R. S, naquit près de Londres, le 14 novembre 1815.

En 1835, à l'âge de 16 ans, il quitta Londres et vint en France où il étudia la chimie à Rouen, sous M. Girardin, avec lequel il resta deux ans. Il vint alors à Paris et suivit les cours de sciences naturelles du Jardin des plantes, de la Sorbonne, du Collége de France et de l'École de médecine.

A l'âge de 21 ans il fut nommé directeur de la célèbre fabrique de produits chimiques de Robiquet et Pelletier. Il quitta bientôt pourtant cette place pour devenir au Muséum aide-naturaliste du cours de chimie appliquée, de M. Chevreul, et occupa ce poste depuis 1841 jusqu'en 1846, époque à laquelle il quitta la France. C'est de son entrée au muséum que date le commencement de sa carrière comme chimiste, qu'il poursuivit sans relâche pendant 32 ans.

Il publia en septembre 1841 son premier mémoire sur « *l'extraction de la quinine et de la cuichonine.* »

En 1843, en collaboration avec M. Ferrand, il fit un intéressant travail sur l'analyse des gaz contenus à différentes heures du jour dans les organes de quelques plantes. Ce travail, intitulé : *Mémoire sur la végétation*, se trouve dans le cinquième volume des *Comptes-rendus*.

L'année suivante, il s'occupa des maladies de la bière et

signala quelques faits intéressants dans une note lue à la Société de pharmacie sur la fermentation visqueuse de la bière.

Depuis 1843 jusqu'à son départ de France, il s'occupa de recherches sur certains composés du plomb, qui commencèrent à le mettre en évidence. Un de ces mémoires se trouve dans les *Comptes-rendus* de 1843, sous ce titre : *Procédé au moyen duquel on obtient un protoxyde de plomb cristallisé et ayant la couleur du minium.*

En 1844, il traita de la présence de l'indigo dans les orchidées ; en 1846, de la préparation en grand du calomel ; et la même année, il publia une série d'observations relatives aux propriétés du noir animal.

A son retour en Angleterre, vers la fin de 1846, il fut d'abord nommé professeur honoraire de chimie à l'Institution Royal de Manchester, puis professeur de chimie à l'École de médecine de la même ville.

En 1847 il publia un mémoire sur *les poudres décolorantes* et un autre en 1848 sur *le blanchiment du coton et du lin.*

C'est environ à cette époque que le Dr Calvert fit une longue série de leçons, à l'athénœum de Manchester, sur son sujet de prédilection : les applications de la chimie aux arts. Ces leçons furent publiées dans les journaux quotidiens.

Pendant les années suivantes, il s'occupa d'un grand nombre de recherches dont les résultats méritent d'être mentionnés.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I.

CHAPITRE II

CHAPITRE III

CHAPITRE IV

CHAPITRE V

CHAPITRE VI

CHAPITRE VII

CHAPITRE XII

CHAPITRE XIII

CHAPITRE XIV

CHAPITRE XV

CHAPITRE XVI

APPENDICE

Paris. — Imprimerie et librairie de E. LACROIX, rue des Saints-Pères, 54.

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

La nature a donné aux règnes animal et végétal une variété infinie de couleurs qui, par leur beauté, leur éclat et leur pureté peuvent rivaliser avec celles de l'arc-en-ciel; ces phénomènes de coloration ont de temps immémorial attiré l'attention des esprits investigateurs, et bien souvent éveillé le désir de connaître les causes qui les produisent.

Les anciens chimistes croyaient qu'ils étaient dus à la présence, dans les cellules des tissus organiques, d'un principe tout particulier sur lequel pouvaient agir certains agents extérieurs, et que la production de telle ou telle couleur était déterminée par cette action même. Si cette manière de voir n'avait été appliquée qu'aux principes colorants contenus dans les feuilles et les fleurs des plantes, on n'aurait pas été fort loin de la vérité, car des recherches récentes ont démontré que, dans la production des couleurs, de nuances et de tons si différents, que nous présentent en aussi grande profusion le feuillage et les fleurs de l'été, ou bien encore les teintes si riches et si variées de l'automne, il n'y a simplement en jeu que deux principes.

D'autre part, on a trouvé par une étude plus approfondie de la nature des couleurs employées dans la teinture, et par la comparaison des matières colorantes provenant de certaines substances animales ou végétales appliquées à l'ornementation des tissus, qu'il y a presque autant de principes colorants que de couleurs, car il est impossible de classer le rouge

brillant de la cochenille avec le jaune extrait de la gaude, ou le bleu que fournit l'indigo.

Cette idée une fois abandonnée, on attribua les différences de couleur à la différence de constitution chimique des composés colorés ou des principes colorants contenus dans les cellules ou les tissus des plantes et progressivement, par une observation patiente et une étude persévérante, on est arrivé à prouver, sans doute possible, qu'il y a un nombre considérable de principes immédiats de composition très-différente et dont les propriétés sont extrêmement variables, mais qui peuvent être classés ensemble sous les dénominations de matières colorantes et de principes colorables. C'est de l'étude spéciale de ces composés que nous nous occuperons dans cet ouvrage. Examinons toutefois auparavant quelle est la véritable cause des couleurs.

On peut considérer les couleurs comme le résultat de l'impression que produit sur les yeux la lumière réfléchie par une surface quelconque.

Si on fait arriver un rayon de soleil dans une chambre noire, par une fente pratiquée dans un volet, et qu'on le projette sur un prisme en verre, le rayon traverse le prisme, mais à sa sortie, il dévie de sa route première et se trouve en même temps décomposé. Si on le reçoit alors sur un écran blanc, on obtient une longue et brillante image colorée qu'on appelle spectre solaire. Elle forme sept bandes de différentes couleurs, disposées dans l'ordre suivant : rouge, orangé, jaune, vert, bleu, indigo, violet, et il résulte de là que la lumière blanche est formée de rayons de sept couleurs différentes.

Or, parmi les corps que l'on rencontre dans la nature, il y en a qui absorbent tous les rayons colorés tombant sur eux, et qui nous paraissent noirs ; d'autres réfléchissent tous les rayons, ils constituent les corps blancs : d'autres enfin ont le pouvoir de décomposer la lumière, en absorbant une partie des rayons et en réfléchissant les autres. C'est à ce pouvoir de réflection partielle que l'on fait allusion quand on dit qu'un corps est coloré. Un corps est rouge, quand il réfléchit les rayons qui nous don-

nent l'impression du rouge et absorbe tous les autres; il est bleu, si les rayons bleus sont seuls réfléchis, et ainsi de suite; ainsi les nuances innombrables de couleurs que nous voyons ont pour cause les combinaisons variées des rayons non absorbés.

Il est évident, par conséquent, que la couleur est un effet physique produit à la surface des objets que nous voyons, et comme les mêmes corps nous apparaissent presque toujours avec les mêmes couleurs, la propriété qu'ils possèdent d'absorber certains rayons colorés et de réfléchir les autres doit dépendre de l'état de leur surface et de la nature chimique de leurs éléments constituants. En fait, nous pouvons isoler des corps organisés colorés, certains principes organiques qui, lorsqu'ils se trouvent dans leur état de pureté, sont remarquables par la variété et l'intensité de leurs nuances; et parmi toutes les substances dont les plantes et les animaux sont composés, ces matières peuvent être raisonnablement considérées comme possédant d'une façon spéciale le pouvoir d'agir sur la lumière et de réfléchir certains rayons à l'exclusion des autres. Les substances douées de pareilles propriétés sont ce qu'on appelle les matières colorantes ou principes colorants des corps.

C'est pour cela que M. Chevreul a défini l'art de la teinture, un art qui consiste à fixer sur les tissus, au moyen de l'attraction moléculaire, des matières qui agissent sur la lumière autrement que la surface de la fibre elle-même.

Les matières colorantes se rencontrent dans toutes les parties du règne animal et du régne végétal. Nous les trouvons dans des racines, comme la garance et le curcuma; des tiges d'arbres comme le campêche, et le santal; des écorces, comme le quercitron; des feuilles, des fleurs, des fruits et des graines, comme les baies de nerprun; en outre les liquides qui circulent dans les différentes parties du corps, comme le sang, la bile, etc. et les animaux mêmes, comme la cochenille et le kermès présentent parfois les plus brillantes couleurs.

On ne trouve presque jamais les matières colorantes à l'état pur dans les organismes qui les contiennent, elles sont le plus

souvent mélangées avec d'autres matières dont quelques unes en dérivent ou leur sont analogues, mais dont la séparation est, en tous cas, une opération difficile; c'est pourquoi il y en a comparativement très-peu que l'on puisse obtenir dans un état de pureté absolue.

Il n'y a guère que soixante ans qu'on a essayé d'étudier les principes colorants des matières tinctoriales connues. Depuis lors, on a fait de sérieuses recherches comprenant à la fois les moyens d'isoler les principes colorants, l'action des réactifs chimiques sur ces principes, et les procédés propres à les fixer sur les tissus.

Au premier rang parmi ceux qui se sont occupés de cette étude se place M. Chevreul dont les heureuses découvertes ont jeté tant de lumière sur la constitution de ces substances et qui, plus que tout autre peut-être, a fait de l'art de la teinture et de l'impression des étoffes une des plus intéressantes applications de la chimie aux arts. Les recherches de Robiquet, Heeren, Kane, Schunck, Gaultier de Claubry, Persoz, Runge, Kuhlmann, Erdmann, Bolley, Stenhouse, Frémy et Cloëz, Perkin, Martius, Girardin, et tant d'autres trop nombreux pour les mentionner ici, ont aussi rendu de grands services à cette industrie.

De toutes les matières colorantes qu'on est parvenu à isoler, les unes sont composées de carbone, d'oxygène et d'hydrogène seulement, d'autres contiennent aussi de l'azote. Leur origine animale ou végétale ne paraît pas déterminer la présence ou l'absence d'azote, car il y en a qui proviennent de végétaux et qui contiennent de l'azote, tandis que d'autres de provenance animale en sont tout à fait privées.

Les couleurs les plus communes du règne organique sont les rouges, les bleus, et les verts, mais ces derniers sont très-altérables et très-difficiles à isoler; aussi a-t-on recours pour cette couleur aux matières minérales ou aux mélanges de bleu et de jaune. Il y a quelques années, cependant, on a importé en Europe, venant de Chine et sous le nom de Lo-Kao, une couleur verte extraite des feuilles et des tiges de certaines plantes, et

qui a été beaucoup employée. On l'a depuis fabriquée en France, mais aujourd'hui elle est entièrement remplacée par les verts dérivés du goudron de houille.

A strictement parler, les noirs ne se rencontrent pas dans le règne organique; les bruns sont formés par la modification des matières colorantes jaunes, et s'extraient principalement des écorces d'arbres, des gousses de certains fruits et de quelques sécrétions laiteuses et résineuses qui ont absorbé l'oxygène de l'air.

On arrive par un grand nombre d'observations à conclure que les principes qui fournissent aux teinturiers de si belles couleurs sont par eux-mêmes incolores et n'acquièrent leur coloration que par absorption de l'oxygène au contact de l'atmosphère. On peut s'en rendre compte avec les feuilles fraîchement cueillies de l'indigofera ou les racines fraîches de la garance, qui, pendant leur croissance sont les unes et les autres incolores et deviennent dès qu'elles arrivent au contact de l'air, les premières bleues et les autres rouges. Les lichens dont on retire un principe colorant sont par eux-mêmes incolores et ne prennent leur coloration que sous l'influence de l'air et des alcalis. Le bois de Brésil et le bois de campêche, fraîchement coupés ont une teinte jaunâtre; exposés à l'air ils deviennent rouges. On remarque aussi communément que les objets d'ameublement en chêne, en acajou ou en noyer prennent avec le temps une teinte plus foncée.

Les matières colorantes jaunes tirées de la gaude, du quercitron et du fustet, brunissent très-promptement dès qu'elles sont exposées à l'air. Leurs décoctions s'altèrent encore plus rapidement et si la durée de l'exposition est suffisamment prolongée, on voit se séparer sous forme de cristaux des principes colorants qu'on ne peut obtenir des bois en pieds.

M. Amaudon a fait connaître, il y a quelques années, un exemple frappant de l'influence de la lumière et de l'oxygène sur la formation de certaines matières colorantes. Il trempa une feuille de papier buvard dans une solution alcoolique de

résine de gaïac et la sécha promptement dans une étuve à l'abri de la lumière. Il découpa alors cette feuille en bandes, qu'il plaça dans des flacons contenant de l'oxygène ; les unes furent conservées dans l'obscurité, tandis que les autres restèrent exposées à la lumière directe. Ces dernières prirent rapidement une belle couleur bleue, et les premières demeurèrent inaltérées. Exposées à la lumière du jour dans des flacons semblables contenant de l'azote et de l'hydrogène, des bandes de papier préparées de la même manière ne présentèrent aucun changement.

Si on expose le papier coloré en bleu, aux rayons du spectre les plus réfrangibles, ou si on le soumet à une douce chaleur, la couleur est détruite par l'oxydation qui en résulte.

D'autre part, si l'on vient à débarrasser certaines matières colorantes de leur oxygène, au moyen d'agents réducteurs, comme l'hydrogène à l'état naissant, l'hydrogène sulfuré, les sulfures alcalins, etc., elles deviennent incolores; exposées de nouveau à l'air, elles réabsorbent de l'oxygène et la couleur reparait. Quand, par exemple, on agite une infusion de tournesol dans un flacon fermé contenant un peu d'hydrogène sulfuré, la couleur bleue passe en quelques minutes au jaune verdâtre ; mais si on verse le liquide dans un vase peu profond exposé à l'air, la couleur bleue reparait rapidement.

On peut conclure de là que la plupart des matières colorantes qu'on a pu isoler, sont les produits de l'oxydation ou de la décomposition des principes contenus dans les plantes, à l'état incolore ou seulement légèrement colorés. On peut enfin les considérer comme des *principes colorables* qui par l'absorption de l'oxygène se convertissent graduellement en *matières colorantes.*

Le nom de ces divers principes dérive en général de celui des animaux ou des végétaux d'où ils sont extraits; les plus importants trouveront plus loin leur description; ceux de moindre importance commerciale sont énumérés dans les tableaux qui forment le complément de cet ouvrage. Il est à remarquer que les couleurs les plus brillantes et les plus belles, celles que l'on

observe dans les fleurs et les parties de la plante le plus exposées à l'air, sont à la fois les plus délicates et les plus difficiles à isoler. Le principe colorant, qui y est contenu est à la fois si fugace et en si minime quantité qu'il disparaît complétement dès qu'on essaie de l'extraire. Généralement, le principe colorant des fleurs réside dans l'épiderme ou le tissu cellulaire des pétales, car le liquide obtenu par l'expression de ces pétales entiers est presque incolore.

Selon Frémy et Cloëz, toutes les couleurs observées dans les fleurs peuvent se rapporter à trois principes seulement, à savoir : la cyanine, composé de couleur bleue ou rose ; la xanthine, composé de couleur jaune, insoluble dans l'eau, et la xanthéine, autre composé jaune soluble dans l'eau.

La cyanine est incristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool, mais insoluble dans l'éther. Les acides ou les sels acides la font tourner immédiatement au rouge et les alcalis lui donnent une teinte verte. Les agents de réduction la décolorent, mais elle reprend sa couleur au contact de l'oxygène. On peut l'extraire des pétales du bluet, de la violette ou de l'iris, par l'alcool bouillant ; la fleur se décolore, et le liquide prend une belle couleur bleue. On évapore la solution jusqu'à siccité, et le résidu traité par l'eau laisse en dépôt une substance insoluble, grasse et résineuse. Si on ajoute de l'acétate neutre de plomb à la solution aqueuse contenant la matière colorante, il se forme un beau précipité vert, qu'on lave à l'eau et que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré. On sépare par filtration la matière colorante du sulfure de plomb, et on fait évaporer soigneusement le liquide au bain-marie. Le résidu, dissous dans l'alcool absolu et précipité par l'éther, donne la cyanine sous forme de flocons d'un blanc bleuâtre.

Les fleurs comme les roses, les pivoines et certains dahlias, traitées de la même manière donnent un composé rose. L'étude attentive des propriétés de cette matière montre qu'elle est identique ou tout au moins analogue à la matière bleue, et que la coloration rose est due à certains sucs avec lesquels elle se

trouve en contact et qui ont une réaction acide, tandis que le bleu se rencontre toujours dans les fleurs dont les sucs sont tout à fait neutres.

La xanthine est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et présente les propriétés générales d'une résine. C'est le mélange de ce composé avec la cyanine différemment modifiée par les sucs végétaux qui donne aux fleurs les teintes variées de l'orangé, de l'écarlate et du rouge.

On extrait facilement la xanthine de l'hélianthe. Les fleurs sont traitées par l'alcool absolu bouillant, qui dissout la matière colorante, et la laisse déposer par le refroidissement; elle n'est pas complétement pure, mais mélangée avec une certaine quantité d'huile dont on la débarrasse par une saponification ménagée et un traitement subséquent par les acides; on obtient ainsi un mélange de xanthine et d'acides gras; l'alcool à froid dissout les acides et isole la xanthine à l'état pur.

Certains dahlias contiennent une substance différente de la xanthine par sa solubilité dans l'eau. Cette matière qui a reçu le nom de xanthéine est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais n'a pu être extraite de ses dissolutions à l'état cristallisé. Les alcalis lui communiquent une belle couleur brune, et les acides lui restituent sa nuance primitive. Elle possède une grande puissance tinctoriale, et produit sur les divers tissus des teintes jaunes d'un grand brillant. On la retire des pétales du dahlia jaune, de la même manière qu'on extrait le cyanine des fleurs bleues, si ce n'est que, pour décomposer le sel plombique, on emploie l'acide sulfurique au lieu de l'hydrogène sulfuré; on traite le résidu de l'évaporation de la solution aqueuse par l'alcool, qui dissout la xanthéine et l'abandonne à l'état pur par évaporation. Les matières colorantes jaunes se distinguent complétement de la cyanine. Nous savons que les fleurs bleues peuvent devenir rouges et mêmes blanches, quand leur couleur est détruite; mais elles ne deviennent jamais jaunes; et réciproquement, les fleurs jaunes ne passent jamais au bleu. Il n'est pas rare de voir les fleurs orangé devenir rouges, c'est

que dans ce cas la xanthine est détruite et la cyanine reste seule modifiée en rouge par les sucs acides de la fleur.

Un grand nombre de fleurs s'épanouissent blanches ou roses et passent au bleu dès qu'elles sont en contact avec l'air, d'autres, qui en boutons sont incolores, deviennent jaunes lorsqu'elles s'ouvrent, et prennent à leur déclin une teinte brunâtre. Dans toutes les fleurs la couleur est plus foncée sur les bords qu'au milieu.

Quoique, à n'en pas douter, le brillant et l'intensité des couleurs dans les fleurs, dépendent beaucoup de la quantité de lumière qu'elles reçoivent, une intéressante expérience de Persoz montre que les racines des plantes possèdent un certain pouvoir réducteur et que certaines matières colorantes peuvent se produire par l'oxydation, dans la fleur, des liquides absorbés. En effet, si on prive de leurs racines quelques tiges de balsamine et qu'on les place dans une solution de sulfate d'indigo, la solution est absorbée et la tige prend bientôt une teinte bleue ; mais si on met dans la liqueur la plante avec sa racine, la plante continue à vivre et absorbe la solution, mais sans se colorer, et on peut rendre la puissance réductrice de la racine très-sensible, en laissant exposée à l'air la liqueur dans laquelle plonge le végétal ; car elle devient incolore ou légèrement verte dans les parties éloignées de la surface, tandis que la couche en contact avec l'air conserve une teinte bleue très-prononcée. Bien que dans cette expérience la tige ne se colore pas, les fleurs n'en acquièrent pas moins une belle couleur bleue.

M. Becquerel a récemment publié une série de notes intéressantes sur l'action de l'électricité sur les fleurs, et sur les expériences qu'il a faites avec les courants d'induction, et les étincelles d'une machine électrique, assez faible pour éviter autant que possible les modifications chimiques.

En soumettant les pétales du *papaver orientalis*, de couleur écarlate très-intense, à l'action des étincelles électriques, il a trouvé que les parties du pétale, les plus voisines de l'influence électrique, prennent une teinte d'abord violacée puis sensible-

ment blanche après quelques étincelles; en interrompant l'électrisation, les taches s'étendent peu à peu et finissent par envahir le pétale tout entier; ce dernier plongé alors dans l'eau froide, lui communique une teinte violette, et reste lui-même incolore. Les pétales de l'iris traités de cette manière, furent entièrement décolorés et cédèrent leur couleur à l'eau.

Les fleurs jaunes semblent n'éprouver que peu ou point de changement, mais en traitant de même une fleur orangé, comme la capucine par exemple, M. Becquerel a trouvé qu'elle cédait bien à l'eau sa matière colorante rouge, mais sans abandonner, sa couleur jaune. La chaleur ou bien un froid de quelques degrés produisent les mêmes résultats; car, lorsqu'on plonge le pavot pendant quelques secondes dans l'eau bouillante, sa couleur rouge devient légèrement violette; et si on le place ensuite quelque temps dans l'eau froide, la matière colorante est dissoute et les pétales se décolorent.

M. Becquerel conclut de ces expériences que dans les trois cas il y a lésion faite aux parois des cellules constituant les pétales, ou bien que l'organisation de celles-ci est modifiée de telle façon qu'en les plaçant dans l'eau, ce liquide les pénètre et dissout les deux couleurs solubles, la rouge et la bleue, tandis que la matière colorante jaune étant insoluble et sous forme de grains très-petits reste dans les cellules.

Les matières colorantes possèdent comme principes immédiats un certain nombre de caractères qui leur sont communs. Elles sont solides, inodores, et généralement insipides. Plusieurs peuvent s'obtenir en cristaux réguliers, en petites aiguilles brillantes; quelques-unes ressemblent à des résines; d'autres prennent la forme de plaques et d'écailles ou de masses globulaires. Leur couleur à l'état sec est souvent très-différente de celle qu'elles ont à l'état humide ou en dissolution. Ainsi la carthamine sèche prend une apparence cuivreuse; humide, elle est d'un magnifique rouge sombre. L'hœmatoxyline sèche présente une couleur blanc rosé; sa solution aqueuse est jaune froid, et orangé rouge à chaud.

Toutes les matières colorantes se décomposent à la température de 150° à 200°; en donnant des produits analogues à ceux obtenus dans la distillation sèche des autres principes immédiats. Celles qui renferment de l'azote dégagent de l'ammoniaque.

Mais si au lieu de les chauffer rapidement, on les soumet à une chaleur régulière qu'on maintient au dessous du point auquel la décomposition commence, la plupart d'entre elles se volatilisent, les unes sans altération, les autres en donnant une certaine quantité de produits empyreumatiques; ces produits entraînent une partie de la substance non modifiée qui vient se condenser sur les parties les plus froides du vase. A l'aide d'un courant de vapeur plus ou moins surchauffée, on peut dans bien des cas les *sublimer* sans qu'il y ait décomposition.

Ces matières colorantes que l'on peut distiller soit seules, soit par la vapeur, sont généralement meilleur teint que les autres, comme étant moins facilement affectées par les agents chimiques.

La lumière directe agit sur les matières colorantes de la même manière que la chaleur, mais en demandant plus ou moins de temps pour que le changement se produise. Peu de couleurs supportent une exposition prolongée à la lumière vive du jour, comme on en a la preuve avec les rideaux et les tapis placés près des fenêtres de nos appartements; cet effet se remarque également bien sur les robes de femme dont l'intérieur des plis conserve le brillant primitif beaucoup mieux que les parties exposées à l'air. Quelques couleurs, comme le carthame s'altèrent sensiblement après quelques heures seulement d'exposition à la lumière.

Ce changement n'est pas dû à la lumière seule, il faut en outre la présence de l'oxygène et de l'humidité, comme l'a prouvé M. Chevreul en plaçant les matières colorantes du carthame, du rocou et de l'orseille sous l'influence de la lumière directe dans le vide, sans qu'il se manifeste aucun changement; on peut toutefois les conserver longtemps à l'air, pourvu que ce soit à l'abri de la

lumière, ou bien, au cas contraire, dans l'oxygène parfaitement sec. Mais comme nous venons de le dire, elles ne tardent pas à changer par l'action combinée de la lumière, de l'air et de l'humidité. L'ancienne méthode du blanchiment sur l'herbe n'est autre chose qu'un exemple familier de cette action multiple sur les matières colorantes.

La chaleur a, dans une certaine mesure, la même action que la lumière. Le rose de carthame devient en une heure d'un blanc sale, et le rouge de Fernambouc prend la même teinte au bout de deux heures, quand on les chauffe à une température modérée dans un courant d'air humide. Le violet de campêche, l'orangé de curcuma et le jaune de gaude prennent une teinte foncée et terne dans des conditions analogues.

Pour exprimer l'action relative de l'oxygène sur les diverses couleurs, on dit qu'elles sont bon teint ou mauvais teint.

Les corps qui abandonnent aisément la totalité ou une partie de leur oxygène, en raison de leur défaut de stabilité, détruisent aussi les matières colorantes. Quelques-uns, cependant, comme le bichromate de potasse, peuvent avantageusement servir à fixer certaines couleurs, et particulièrement celles qu'on obtient des bois rouges.

Aucune matière colorante ne résiste au chlore, dont l'action paraît cependant varier beaucoup suivant son degré d'humidité ou de sécheresse. Quand on fait passer du chlore sec sur un principe colorant également sec, dans quelques cas une partie du chlore se substitue à l'oxygène qui entre dans la composition de la matière, tandis que l'autre se combine avec l'hydrogène ainsi rendu libre pour former de l'acide chlorhydrique ; mais la réaction est toujours lente, et la substitution est rarement complète. En présence de l'eau, au contraire, la décoloration est instantanée, et due probablement à l'oxygène naissant provenant de l'action du chlore sur l'eau.

Les hypochlorites agissent aussi sur les couleurs, mais beaucoup plus lentement que le chlore libre, et dans ce cas, c'est l'oxygène et non le chlore qui est l'agent décolorant. Le contact

de l'air (probablement à cause de l'acide carbonique qu'il contient) ou l'addition d'un acide facilitent considérablement cette action. C'est pour cela, que le blanchiment du calicot, s'opère en passant le tissu dans un bain acide, à sa sortie de la solution chlorurée.

Le charbon de bois est aussi un agent de décoloration très-puissant, mais il agit d'une manière tout à fait différente, en ce qu'il ne modifie pas en général les matières colorantes, il ne fait que les absorber au sein des liquides qui les tiennent en dissolution. Cette propriété n'est pas due à une affinité chimique, analogue à celle qui détermine l'union des principes colorants avec les oxydes métalliques, mais à une attraction physique ou moléculaire, si bien que dans la plupart des cas, ces matières colorantes n'étant pas réellement altérées peuvent s'extraire du charbon par une opération très-simple.

Ainsi dans une solution faible de sulfate d'indigo décolorée par le charbon, on peut retrouver la presque totalité de la matière colorante en lavant le charbon avec de l'eau bouillante, contenant en dissolution une petite quantité de carbonate de soude.

Le charbon, à la fois le plus pur et le plus divisé, est celui qui convient le mieux à cet usage. Les charbons durs et brillants, comme l'anthracite, le graphite, ou le coke de cornue, ne valent rien ici; les charbons spongieux, légers et ternes au contraire, comme le noir animal ou le charbon obtenu en chauffant les matières organiques avec le carbonate de potasse dont on se débarrasse par un simple lavage à l'eau, possèdent un très-grand pouvoir absorbant. La présence de sels ou de matières terreuses dans le charbon, en augmentant la surface de contact du carbone avec le liquide, en augmente aussi le pouvoir décolorant, et c'est pour cette raison que le noir animal obtenu par la calcination des os, est beaucoup plus efficace que le charbon de bois.

Stenhouse a trouvé qu'en calcinant à l'abri de l'air un mélange intime composé d'une partie de coaltar avec six parties de

chaux, que l'on traite ensuite à froid par l'acide chlorhydrique, le charbon qu'on obtient, possède un pouvoir décolorant très-énergique; en mélangeant des matières végétales avant la calcination avec du phosphate de chaux, de l'alumine ou de l'argile, le charbon qui en résulte est presque égal comme pouvoir décolorant au charbon d'os ou au noir d'ivoire.

La plupart des matières colorantes sont solubles dans l'eau, et toujours à un plus haut degré dans l'eau chaude que dans l'eau froide; leur solubilité semble augmenter avec leur richesse en oxygène. La carotine et l'indigotine par exemple, qui en contiennent très-peu, sont tout à fait insolubles.

Les solutions aqueuses changent assez promptement au contact de l'air, et perdent dans ces conditions leurs couleurs beaucoup plus rapidement que les matières colorantes humides elles-mêmes.

Certains sels dissous dans l'eau empêchent la dissolution des matières colorantes.

L'alcool, l'éther, l'esprit de bois, la benzine, le chloroforme, le bisulfure de carbone, la glycérine et en général les huiles et les essences dissolvent la plupart des matières colorantes, et souvent en quantités inversement proportionnelles à leur solubilité dans l'eau.

En considérant leur manière de se comporter avec les réactifs précédents, nous voyons que les matières colorantes peuvent se diviser en deux classes, les matières résinoïdes et les matières extractives. A la première appartiennent celles qui sont insolubles ou peu solubles dans l'alcool, l'éther, et les huiles, comme la curcumine, la carthamine, l'alizarine, l'indigotine, etc., la seconde comprend celles qui sont solubles dans l'eau. Plusieurs de celles qui sont insolubles dans l'eau, s'y dissolvent par l'addition d'acides ou d'alcalis, ainsi : l'alizarine se dissout très-bien dans l'acide sulfurique concentré; la santaline, l'anchusine se dissolvent dans l'acide acétique; la carthamine, la santaline et la bixine se dissolvent immédiatement dans les alcalis étendus d'eau.

En ajoutant de l'acide chlorhydrique ou mieux encore, de l'acide sulfurique à l'alcool et à l'éther, la plupart des matières colorantes peuvent s'obtenir aisément en solution. C'est avec un mélange de quatre parties d'acide sulfurique pour une d'alcool que Persoz a extrait la plupart des principes colorants des matières tinctoriales qui les renfermaient.

Seules les matières colorantes les plus stables peuvent se dissoudre dans les acides ou les alcalis sans subir de modification ; les autres éprouvent une altération plus ou moins marquée, en prenant diverses teintes, parfois très-caractéristiques. La matière colorante des fleurs dont nous avons déjà parlé plus haut en est un exemple, il en est de même de celle du chou rouge.

Les changements produits par les acides et les alcalis sur le tournesol des chimistes, sont dûs à une action très-différente de celle qui se produit sur les fleurs, car le tournesol forme réellement une combinaison avec les corps qui agissent sur lui. Les pains de tournesol du commerce sont formés d'une matière colorante rouge et d'un alcali ; si on met ce composé en contact avec un acide, il se décompose et la matière colorante est mise en liberté. L'addition d'un alcali régénère le composé bleu. A une haute température les acides concentrés et les alcalis décomposent entièrement les principes colorants, même les plus stables. Sous l'influence des alcalis, les couleurs sont modifiées et détruites, même à l'abri du contact de l'air ; en présence de l'air, l'oxygène est absorbé et la matière colorante devient brune.

Aucune matière colorante ne peut résister à l'action de l'acide nitrique ; l'acide nitrosulfurique agit aussi très-rapidement sur elles.

La cochenille ammoniacale qui résiste à l'acide sulfurique est immédiatement décolorée par une solution faible d'acide nitrosulfurique.

L'action de l'acide sulfureux diffère de celle des autres acides. Il y a longtemps qu'on l'emploie pour le blanchiment de la soie,

de la laine, de la paille, etc., et pour enlever les taches de fruits sur les couleurs, que l'acide sulfureux n'attaque point.

Quelques couleurs, comme la cochenille, n'en sont pas affectées; d'autres comme le bois de campêche sont complétement détruites, d'autres enfin blanchissent simplement, et par leur exposition à l'air reprennent graduellement leur teinte primitive.

L'acide sulfureux joue le rôle d'agent de blanchiment, en se combinant avec les couleurs, et si la combinaison cesse la couleur primitive reparaît. En voici des exemples : une rose rouge placée dans un vase contenant de l'acide sulfureux blanchit en quelques minutes; mais si on la plonge alors dans une solution faible d'acide sulfurique, elle recouvre immédiatement sa couleur naturelle, parce que ce dernier acide déplace le premier. Si on met dans le chlore la rose devenue blanche, la couleur reparaît également, car ce nouvel élément convertit l'acide sulfureux en acide sulfurique. Les violettes placées dans une atmosphère d'acide sulfureux deviennent blanches; en les exposant aux vapeurs d'ammoniaque, elles prennent une couleur verte, l'ammoniaque non seulement neutralisant l'acide, mais agissant d'autre part sur la cyanine pour en modifier la couleur.

Les oxydes métalliques anhydres n'ont aucune action sur les matières colorantes, mais les oxydes hydratés se combinent avec elles, pour former des composés insolubles appelés laques. On peut les considérer comme des sels dans lesquels la matière colorante joue le rôle d'acide, susceptible d'être déplacé par des acides plus énergiques, comme on le verra plus loin. Cette affinité des matières colorantes pour les oxydes métalliques a été avantageusement utilisée pour fixer un grand nombre de couleurs sur les tissus.

Les sels métalliques ou alcalins agissent quelquefois sur les matières colorantes par leur acide, quelquefois, le plus souvent même, par leur base. Dans le premier cas, ils avivent ou modifient la couleur, dans le second les oxydes se combinent avec les principes colorants et forment des précipités insolubles. Une

dissolution d'acétate de plomb ou de chlorure d'étain versée dans une dissolution d'hœmatoxyline, de brésiline ou de santaline produit des précipités de diverses couleurs, des laques formées par la combinaison des matières colorantes avec la base, tandis que les liquides qui surnagent contiennent l'acide mis en liberté.

Dans quelques cas, la présence des tissus facilite beaucoup la décomposition. La laque se dépose alors dans le tissu et s'y fixe, et, jusqu'à un certain point, on peut considérer une étoffe teinte comme un composé ternaire de tissu, d'oxyde métallique et de principe colorant. C'est là le principe fondamental de la théorie des mordants, nom donné aux sels et autres corps au moyen desquels on peut fixer les matières colorantes qui par elles-mêmes n'ont aucune affinité pour le tissu. Toutefois il est rare qu'un sel agisse comme mordant sans subir de décomposition.

M. John Thom observa le premier que les bases ont aussi une affinité élective pour les diverses matières colorantes, c'est-à-dire, que les bases ont plus d'affinité pour certaines matières colorantes que pour d'autres. On en trouve un exemple dans l'alumine, qui possède une affinité plus forte pour le principe colorant de la garance que pour celui du campêche, et plus d'affinité pour ce dernier que pour celui du quercitron. Si l'on plonge un morceau de calicot imprégné d'alumine dans une décoction d'écorce de quercitron, il prend une teinte jaune; mais si ensuite on le lave et qu'on le maintienne pendant quelque temps dans une solution chaude de campêche, l'alumine abandonne la couleur du quercitron pour se combiner avec celle du campêche, et l'étoffe passe du jaune au violet. Si maintenant on la fait digérer pendant quelques heures avec une infusion chaude de garance, le principe colorant du bois de campêche est chassé; l'alumine s'unit avec le principe de la garance, et le tissu, de violet qu'il était, devient rouge. La quantité d'alumine dont la fibre est imprégnée ne paraît pas sensiblement modifiée par ces substitutions.

Certains sels produisent sur les matières colorantes des effets

d'oxydation et même de décoloration. Dans ce dernier cas, ce sont les acides qui agissent, notamment avec les hypochlorites, les chlorates et les bichromates. Dans le premier cas, les sels agissent ordinairement par leurs bases; ainsi le chlorure d'ammonium mélangé avec des sels de cuivre forme des doubles sels, qui ont la propriété d'oxyder les matières colorantes et de produire de l'oxyde de cuivre qui, en se fixant avec elles dans la fibre du tissu de coton, donne une plus grande solidité à la couleur.

Le chlorure d'ammonium ne peut être ici remplacé par un autre chlorure. Selon Kœchlin et Plessy, ce procédé est spécialement applicable aux matières colorantes du campêche, du bois de lima et du cachou.

Les sels d'or, d'argent et de mercure sont réduits par les matières colorantes qui se combinent avec l'oxygène de ces sels et se trouvent ainsi modifiées ou détruites.

Les matières colorantes se combinent avec les différents tissus, en formant des composés plus ou moins stables. En général elles montrent une affinité plus grande pour les substances animales, comme la laine et la soie, que pour les fibres végétales telles que le coton, le chanvre, et le lin; de ces trois dernières, c'est pour le coton qu'elles ont le plus d'affinité.

Parmi les différentes matières colorantes, certaines sont précipitées immédiatement de leurs solutions sur les tissus avec lesquels elles sont en contact, tandis que d'autres ne peuvent s'y fixer d'une manière durable sans l'intervention d'une seconde substance qui ait pour la couleur plus d'affinité que le tissu lui-même. A la première série appartiennent l'indigotine, la curcumine, l'orcéine et la carthamine. On fixe les matières de la seconde classe en profitant de l'affinité que possèdent certains oxydes métalliques pour la matière colorante en même temps que pour la fibre.

On donne le nom de couleurs « bon teint » à celles qui résistent à l'action de la lumière, de l'air, de l'eau, de l'alcool, des acides et des alcalis étendus d'eau, des solutions faibles de

savon ou d'hypochlorites. Nous citerons, comme exemples, les couleurs dérivées de la garance, de l'indigo, du quercitron, de la cochenille, du cachou, de la noix de galle et des sels de fer.

Le nom de couleurs « mauvais teint » s'applique à celles que l'air et la lumière détruisent rapidement et qui malgré leur insolubilité dans l'eau disparaissent ou s'altèrent par l'action des acides ou des alcalis étendus et par celle des solutions faibles de savon ou d'hypochlorites. Telles sont les couleurs qui dérivent du bois rouge, du bois de campêche, des graines de Perse et d'Avignon, du safran, du rocou et du carthame.

Il faut toutefois considérer ces divisions comme un peu arbitraires, et simplement comme un élément utile de classification générale, car les couleurs de la première classe ne sont pas toutes également bon teint, ni celles de la seconde également mauvais teint. Le même principe colorant peut aussi donner des couleurs bon teint avec certains mordants, et mauvais teint avec d'autres. Cette différence s'observe aussi bien avec la même couleur et le même mordant selon les procédés que l'on emploie pour préparer la couleur et l'appliquer sur le tissu.

Ainsi, par exemple, si on applique la matière colorante du bois de campêche sur un tissu au moyen d'un sel d'alumine, la couleur violette ainsi obtenue ne s'enlève pas à l'eau, et s'altère très-rapidement à l'air; si au contraire on l'applique au moyen d'un sel d'étain, elle résiste à l'action de l'atmosphère, et disparait presque entièrement à l'eau bouillante; tandis que, traitée par le bichromate de potasse, elle résiste très-bien à l'eau et aux influences atmosphériques. Le même effet a lieu lorsqu'on teint du calicot mordancé dans un bain contenant uniquement de la garance d'Alsace et de l'eau, ou qu'on le plonge dans un bain de même composition auquel on ajoute un peu de craie, ou bien encore dans un bain de garance d'Avignon; la différence est tellement grande qu'on est tenté de penser que l'on a affaire à des matières colorantes tout à fait différentes. En comparant l'un avec l'autre un rose vapeur et un rose d'application, il est

impossible de croire qu'ils renferment le même principe colorant, le premier résiste à tout agent qui n'agit pas sur les rouges de garance, tandis que le second s'altère beaucoup plus aisément sous l'action de l'atmosphère et se décolore promptement dans l'eau de savon.

Chevreul a montré par une série d'intéressantes expériences que les couleurs varient considérablement dans leur pouvoir de résistance à la chaleur dans le vide et que certaines d'entre elles, très-fugaces sous l'influence de l'air et de la lumière, résistent aux effets de la chaleur, tandis que d'autres résistent à l'action de ces deux agents et s'altèrent sous l'influence de la chaleur.

Le curcuma qui passe si rapidement à l'air peut résister, sur le coton et la soie, à une température de 160 degrés dans le vide. Les couleurs du bois de Brésil, de la cochenille, du quercitron, de la gaude, de l'orseille, fixées par l'alun et le tartre sur le coton ou la soie n'éprouvent dans les mêmes circonstances que peu ou point de changement. Le campêche fixé par le même procédé éprouve une modification remarquable, le bleu violet passe au rouge, comme s'il avait été traité par un acide. Les couleurs du campêche, du bois de Brésil, et de la cochenille, fixées par un mordant d'étain, ont une plus grande tendance à s'altérer que lorsqu'elles sont fixées par un mordant d'alumine.

La nature du tissu peut aussi avoir de l'influence sur la solidité d'une couleur soumise à ces diverses influences, notamment à l'exposition à la lumière. Ainsi, on peut chauffer sans inconvénient à 160°, dans le vide, le carthame appliqué sur soie, tandis que sur laine ou coton, il s'altère. Le rocou traité de la même manière est moins solide sur soie que sur coton.

L'action combinée de l'air et de la chaleur fait ressortir encore davantage l'influence du tissu.

L'indigo soumis à l'action de ces deux agents se fixe mieux sur la soie que sur le coton. L'acide sulfindigotique à 160° paraît à peine altéré sur la soie et le coton ; il l'est beaucoup plus sur la laine, et la vapeur d'eau tend à le faire tourner au vert, sur-

tout sur la laine et la soie. Sur la laine teinte à la cuve, la couleur prend une teinte verte vers 160 à 180°.

L'indigotine, le sulfate d'indigo et le bleu de Prusse, quoique stables sur le coton, le sont peu sur la laine, et pour la même raison, c'est-à-dire par l'effet d'une certaine action réductrice produite par le tissu lui-même.

Les expériences de Chevreul touchant ces différents points, démontrent que le coton n'exerce qu'un pouvoir réducteur très-faible sur les matières colorantes, tandis que la soie, et principalement la laine, possèdent ce pouvoir à un très-haut degré.

Nous ajouterons en passant que cet éminent chimiste a montré qu'une couleur, fût elle aussi solide que le bleu de Prusse, peut être entièrement décomposée par la lumière; il a en effet reconnu que la laine teinte par le bleu de Prusse, placée dans le vide et exposée aux rayons directs du soleil perd sa couleur bleue et prend une teinte légèrement jaunâtre. Exposée à l'air dans l'obscurité, elle reprend sa couleur primitive.

CHAPITRE II

GARANCE.

On peut considérer la garance comme étant encore la plus importante de toutes les matières tinctoriales qu'emploient les fabricants d'indiennes, grâce à ses brillantes couleurs et à la variété des teintes qu'on peut en obtenir; elle peut en effet donner en une même opération de teinture, par la seule variation des mordants, des tons roses, rouges, pourpres, violets, noirs et puces, qui résistent très-bien à l'action de la lumière et du savon, ainsi qu'aux frottements auquels ils sont exposés pendant les diverses manipulations de la teinture et de l'avivage.

L'emploi de la racine de garance comme matière tinctoriale remonte aux temps les plus anciens, ainsi que l'attestent les étoffes teintes en garance dont sont parfois enveloppées les momies égyptiennes. Les Grecs et les Romains l'ont connue sous les noms d'*Erythrodanon* et de *Rubia;* les substances qu'ils employaient pour fixer son principe colorant sur les tissus de coton étaient les mêmes que celles dont nous nous servons aujourd'hui, les sels d'alumine pour produire les rouges, et les sels de fer pour les violets et les noirs. Il est probable qu'elle a toujours été cultivée en Italie depuis cette époque, cependant elle ne fut importée en Hollande qu'au XVIe siècle et en Alsace qu'au XVIIe. Il est curieux de remarquer que les premiers essais de culture de la garance dans le comtat d'Avignon en 1762, sont dus à un Arménien qui rapporta cette plante du Levant.

La garance est une plante herbacée annuelle appelée *Rubia tinctorum.* Sa fleur est jaune et son fruit a la forme d'une baie rouge foncé.

La matière colorante rouge est presque entièrement contenue

dans la partie corticale de la racine, on n'en rencontre que fort peu, souvent même aucune trace, dans l'épiderme ou dans la partie ligneuse qui forme le centre de la racine. Decaisne et Schwartz ont reconnu qu'il n'existe dans la garance qu'une seule espèce de matière colorante, qu'elle est jaune, et se convertit en un principe rouge sous l'influence oxydante de l'air. Ces résultats ont été confirmés depuis par Grelley, Gerber et Dolfus. (Les recherches de Schunck dont nous nous occuperons plus loin, démontrent que la matière colorante n'existe pas dans la plante à l'état libre, mais en combinaison avec un principe sucré, avec lequel elle forme un glucoside, le rubian).

L'effet d'oxydation continue à se produire jusqu'à un certain point dans la racine de la plante, lorsqu'on la laisse séjourner plusieurs années dans le sol, principalement si ce dernier est de formation calcaire. En France, les racines de garance restent en terre deux ou trois ans ; en Turquie et dans le Levant, de cinq à sept. Dans ces pays, comme en Italie, on les dessèche à l'air libre, mais en France et en Hollande, la dessiccation se fait à l'étuve. Les garances du Levant et de Naples sont importées en racines et connues dans le commerce sous le nom d'*alizaris* de Naples et du Levant tandis que celles de France et de Hollande sont réduites en poudre et vendues sous cette forme avec la désignation du pays d'origine.

On peut juger de l'importance de cette exploitation en France, par ce fait que, dans le département de Vaucluse, la préparation de la poudre s'exécute dans plus de cinquante moulins mus par la force hydraulique et triturant près de quarante millions de kilogrammes de racines par an. Cette quantité, fournie par ce département seul, représente une valeur de près de vingt-cinq millions de francs.

Cent parties de racines fraîches donnent, après une dessiccation parfaite, vingt parties de substance sèche; les racines, telles qu'elles sont livrées au commerce, contiennent toujours de 16 à 18 % d'eau; les racines fraîches correspondent donc à environ 24 ou 25 % de garance commerciale. En Alsace et en

Hollande, dès que la garance est triturée, on l'emmagasine dans de grands tonneaux où on la laisse séjourner pendant deux ou trois ans ; cela permet à la matière colorante de se développer, de sorte que le pouvoir tinctorial du produit augmente notablement. Au bout de cinq ou six ans, la matière subit des modifications qui, cette fois, en diminuent considérablement la valeur. La garance d'Avignon au contraire, peut s'employer de suite, bien que l'on en améliore la qualité en la conservant deux ou trois ans. Les meilleures garances d'Avignon croissent sur un terrain calcaire. Les racines qui présentent une coloration rouge sont appelées *alizaris paluds*, et celles qui sont de couleur rose sont connues sous le nom d'*alizaris rosés*, ce sont les plus belles. La valeur de ces deux espèces est en rapport avec la beauté de leur poudre, la plus belle poudre étant celle qui contient le plus de matière colorante.

Cent parties de racine sèche de garance renferment :

Matière soluble dans l'eau froide.	55 parties.
— soluble dans l'eau bouillante, et contenant la plus grande partie des principes colorants .	3
— soluble dans l'alcool	1.5
Matière fibreuse	40.5

La nature des modifications chimiques, qui s'opèrent dans la garance pendant le temps de sa conservation en tonneaux, et qui en augmentent si notablement la valeur commerciale, est restée inconnue jusqu'en 1851, époque à laquelle furent publiées les intéressantes et savantes recherches du Dr E. Schunck. Ce chimiste parvint à isoler de la garance un ferment particulier appelé *Erythrozyme*, possédant la propriété de décomposer une substance renfermée également dans cette racine et à laquelle il donna le nom de *Rubian*. Le rubian peut être considéré comme un glucoside (nom donné aux composés formés de sucre et d'un autre principe organique), qui, décomposé par l'érythrozyme, se dédouble en une espèce particulière de sucre et en *alizarine*, le plus important des principes colorants contenus dans la garance.

On avait déjà d'ailleurs à cette époque extrait de cette racine un certain nombre de principes immédiats.

Robiquet et Colin en 1824 avaient les premiers isolé de la garance un composé chimique défini, en chauffant celle-ci dans l'acide sulfurique concentré ; ils avaient obtenu ainsi une masse noire, appelée, pour cette raison, *charbon de garance*, et qui, chauffée avec précaution, fournit un sublimé de beaux cristaux de couleur orangée. Ils avaient donné à cette substance le nom d'*alizarine*.

En 1828, les mêmes chimistes avaient isolé un autre principe colorant, la *purpurine*. Vers la même époque, Kuhlmann avait obtenu de son côté un composé jaune amer qu'il avait appelé *xanthine*.

Enfin un principe orangé analogue à la xanthine avait été également préparé par Runge.

Depuis lors jusqu'en 1851, plusieurs chimistes avaient essayé de découvrir la nature des principes colorants contenus dans la garance, mais sans succès, jusqu'au moment où la série des mémoires de Schunck vint jeter quelque lumière sur ce sujet.

Voici l'expérience par laquelle il démontra que les racines fraîches de garance ne renferment pas de matière colorante à l'état libre et que la production de cette matière est entièrement due à l'action d'un ferment :

Quelques racines, ayant été arrachées du sol et coupées en petits fragments, sans avoir été séchées, produisirent certaines nuances lorsqu'on les employa pour teindre à la manière ordinaire. Mais en les traitant par l'alcool bouillant, après les avoir réduites en fragments aussi promptement que possible, on obtint un beau liquide jaune qui contenait le rubian, mais qui, même après évaporation complète de l'alcool, était incapable de communiquer aux mordants autre chose que des teintes très-faibles ; d'un autre côté la partie de la racine non dissoute par l'alcool, soumise à la même opération, ne colorait pas plus le tissu que ne l'avait fait l'extrait alcoolique. Il était évident par conséquent, que l'alcool avait séparé la matière colorable

d'avec l'agent qui, dans les conditions ordinaires, est destiné à opérer sa transformation en matière colorante.

C'est à ce ferment spécial, insoluble dans l'alcool, que Schunck donna le nom de *érythrozyme*. On ne peut faire trop de cas d'une découverte qui nous a révélé que les matières colorantes existent dans les plantes à l'état de glucosides, et peuvent se développer sous l'influence de ferments spéciaux. Son importance se manifeste par ce seul fait, qu'elle a permis à Schunck d'expliquer le mode de production de l'indigo dans la plante qui le fournit, qu'elle a conduit à la possibilité d'isoler plusieurs autres principes colorants, et finalement qu'elle explique aujourd'hui les modifications chimiques qui se produisent dans les racines de garance, depuis le moment où elles sont emmagasinées jusqu'à celui où on les emploie. Nul doute que ces modifications pendant la conservation du produit en magasin (et la durée de cette conservation varie comme nous l'avons dit, de deux à six ans, selon le pays de culture) ne soient dues à l'action de l'érythrozyme qui transforme graduellement le rubian en sucre et en alizarine. Peut-être y a-t-il d'autres glucosides susceptibles d'être décomposés par ce ferment et qui donneraient naissance à la purpurine et aux autres matières colorantes; peut-être ces corps sont-ils tous fournis par l'oxydation graduelle d'une seule substance incolore mise en liberté par l'action du ferment; c'est là un point qui n'a pas encore été suffisamment éclairci.

Les recherches d'Emile Kopp, de Schutzenberger et de Bolley appuient cette dernière opinion, Schunck au contraire semblerait se ranger à la première.

Pour préparer l'érythrozyme, Schunck place sur un filtre en calicot une certaine quantité de garance sur laquelle il verse, par kilogramme de matière, deux litres d'eau distillée à 38°. A l'extrait aqueux ainsi obtenu il ajoute un égal volume d'alcool qui produit un précipité floconneux brun rougeâtre, puis il recueille ce précipité sur un filtre et le lave à l'alcool jusqu'à ce que le liquide passe complétement incolore ; il obtient ainsi une

masse semblable au toucher à la caséine; quand elle est sèche, elle se prend en petits fragments presque noirs.

L'érythrozyme devient insoluble dans l'eau dès qu'il a été précipité par l'alcool, et, chose remarquable, le rubian semble être le seul corps qu'il soit susceptible de décomposer, car les glucosides provenant des autres plantes, ceux de l'indigo par exemple, ne subissent aucune modification, quand ils sont soumis à son action.

L'érythrozyme possède à un très-haut degré le pouvoir de décomposer le rubian. Si on abandonne à la température ordinaire un mélange de ces deux substances, il se produit, dans l'espace de quelques heures, une transformation complète. Le liquide se convertit en une gelée d'un brun pâle, insipide et insoluble dans l'eau froide.

La solution aqueuse d'érythrozyme se coagule, quand on la chauffe jusqu'à l'ébullition.

Il résulte de là que les teinturiers ne doivent pas chauffer trop rapidement leurs bains de garance; et il est probable qu'en humectant la garance avec de l'eau tiède, et l'abandonnant pendant quelques heures et même quelques jours à une température modérée, avant d'en former les bains, on augmenterait considérablement son pouvoir tinctorial. Certains sels, le sel ordinaire notamment, coagulent aussi ce ferment.

Schunck a trouvé que l'érythrozyme est un composé de chaux et de matière azotée et qu'en éliminant la chaux par un acide, l'érythrozyme perd son pouvoir comme ferment, pouvoir qu'il ne peut d'ailleurs recouvrer par l'addition de nouvelle chaux, destinée à remplacer celle qui a été éliminée. Cette observation conduit tout naturellement à ajouter un peu de chaux au bain de teinture lorsqu'on emploie des racines de garance qui ont été conservées trop longtemps ou dans de mauvaises conditions et qui ont été rendues acides par suite d'une fermentation alcoolique, acétique ou lactique; elle explique encore pourquoi il est avantageux d'ajouter de la craie au bain de teinture, quand on se sert de certaines garances comme celles de Tur-

quie, d'Alsace et de Hollande, car la craie agit alors pour empêcher que la chaux ne soit enlevée au ferment qui deviendrait ainsi tout à fait inerte.

Selon Schunck, la composition élémentaire de l'érythrozyme est représentée par la formule $C_{56} H_{34} Az_2 O_{40} + 4 CaO$.

Voyons maintenant quelles sont les propriétés et les caractères du principe le plus important qu'ait découvert Schunck, le *rubian* et aussi quelle est l'action de l'érythrozyme sur cette substance.

Pour obtenir le rubian, on met de la garance d'Avignon sur un morceau de toile tendue sur un châssis en bois, et on verse dessus de l'eau bouillante dans la proportion de deux litres pour un kilogramme de garance. A la liqueur brun jaunâtre ainsi obtenue on ajoute, pendant qu'elle est encore chaude, du noir animal dans la proportion de 60 grammes par kilogramme de matière tinctoriale. On agite fortement le tout et on laisse ensuite reposer. On recueille le charbon sur un filtre et on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que l'on ait enlevé complétement une substance appelée chlorogénine, ce que l'on reconnaît quand le liquide filtré, mélangé avec de l'acide chlorhydrique et chauffé à l'ébullition, cesse de prendre une coloration verte. Le noir animal est alors chauffé avec de l'alcool que l'on renouvelle aussi longtemps que le liquide se colore en jaune, puis on fait évaporer. Pour obtenir le rubian tout à fait exempt de chlorogénine, Schunck conseille l'emploi de charbon de bois, qui ait déjà servi deux ou trois fois à cette opération. Les sulfures de plomb et d'étain possèdent la même propriété au moment de leur formation, mais le procédé au charbon est plus commode et surtout plus économique.

Le rubian est une substance dure, cassante et brillante, assez semblable, comme aspect, à une gomme. Il est soluble dans l'eau, et plus encore dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther qui le précipite de sa dissolution alcoolique. Ses solutions ont une saveur amère très-intense, il ne donne pas de précipité avec les acides minéraux ou organiques, les alcalis, et les sels d'alumine et de fer, etc.

Les faits précédents jetèrent un jour tout nouveau sur la substance appelée *xanthine* et découverte, comme nous l'avons déjà dit, par Kuhlmann. Il l'avait obtenue en faisant agir l'alcool bouillant sur la garance, puis évaporant l'extrait jusqu'à siccité et traitant le résidu par de l'eau pure. Il la purifiait en la transformant en un sel de plomb, qu'il décomposait ensuite par l'acide sulfurique dilué. La substance ainsi obtenue se présentait sous la forme d'une masse visqueuse d'une belle teinte orangée, soluble dans l'eau et d'un goût amer. Schunck a démontré qu'elle consistait en un mélange de rubian et de chlorogénine, car en traitant par le noir animal une solution aqueuse de cette xanthine, il est parvenu à séparer le rubian de la chlorogénine.

Ce dernier corps est un principe particulier à la garance et à quelques autres plantes; sa propriété saillante est de donner naissance, lorsqu'on le fait bouillir avec les acides étendus, à un précipité vert foncé. C'est à lui qu'est due la couleur verte que prend la garance non lavée, par l'ébulition avec l'acide chlorhydrique étendu.

Les chimistes supposaient primitivement que l'action nuisible de la xanthine en teinture était due à l'oxydation qu'elle éprouvait sous l'influence de la chaleur du bain, et de l'oxygène de l'air; elle aurait ainsi donné naissance à une substance brune qui en se fixant sur le tissu aurait sali les blancs et gâté les couleurs; il est maintenant évident que cette action n'était causée que par la chlorogénine qu'elle contenait. Rochleder a donné à ce dernier composé le nom d'*acide rubichlorique*.

En octobre 1848, M. Higgin, de Manchester publia dans le *Philosophical Magazine* un mémoire dans lequel il prétendait que la xanthine pouvait se reconnaître à sa couleur jaune et à la saveur amère de sa solution aqueuse, qu'il considérait comme caractéristiques; il ajoutait que si l'extrait de garance était maintenu à la température de 55°, ce composé en disparaissait graduellement pour faire place à une substance gélatineuse ou floconneuse possédant le même pouvoir tinctorial

qu'une infusion de garance. Il concluait de là que la xanthine s'était convertie en alizarine pendant l'opération. Schunck dit que ce sont ces recherches qui lui ont donné la clef du problème si délicat dont il cherchait la solution, et lui ont permis d'expliquer les phénomènes qui se produisent pendant la fermentation de la garance.

Ce qui suit, extrait presque littéralement d'un mémoire lu par le Dr Schunck, en 1860, à la Société chimique de Londres, est le résumé des recherches qu'il a faites sur l'action exercée sur le rubian par l'érythrozyme, les acides et les alcalis et sur les produits de la décomposition de ce glucoside.

A première vue, la transformation que subit le rubian, quand on le décompose au moyen des acides, des alcalis ou des ferments, paraît assez simple. Elle consisterait en un dédoublement de sa molécule en alizarine et en sucre, et ressemblerait à bien des modifications analogues qui nous sont parfaitement connues et qui ont pour résultat la formation d'un sucre et d'un autre corps, la mise en liberté de deux substances précédemment unies en un seul et même composé ; mais il n'en est pas ainsi, car les produits de la décomposition du rubian ne consistent pas seulement en alizarine et en sucre. La partie insoluble dans l'eau froide contient toujours, outre l'alizarine, deux corps résineux, la *rubiretine*, très-soluble dans l'alcool, et la *vérantine* également soluble dans ce liquide, mais à un moindre degré. Ces corps, quoique ressemblant sous certains rapports à des résines doivent être considérés comme des matières colorantes, puisque leur couleur paraît être pour eux une propriété inhérente et non accidentelle. Mais outre ces deux corps, il y en a un troisième qui accompagne invariablement l'alizarine et qui, d'après son aspect et ses propriétés générales, doit appartenir à la même classe de substances que la rubiacine dont nous parlerons plus loin. Il est toutefois parfaitement distinct dans chaque cas. Quand on a employé des acides pour décomposer le rubian, ce troisième corps qu'on a appelé *rubianine* possède les propriétés suivantes : il est mé-

diocrement soluble dans l'eau bouillante, et cristallise en aiguilles soyeuses jaune citron; il est décomposé par la chaleur, mais résiste à l'action des acides nitrique et sulfurique concentrés. Lorsqu'au contraire on décompose le rubian par les alcalis, la rubianine est remplacée par la *rubiadine*, — corps qui cristallise en belles paillettes jaune d'or, insolubles dans l'eau mais solubles dans l'alcool et qui se volatilisent complétement sous l'action de la chaleur. Si enfin, la décomposition du rubian a été opérée par fermentation, elle ne donne naissance à aucun de ces deux corps, mais à une autre substance, la *rubiafine* qui ressemble à la rubiadine par plusieurs de ses propriétés, mais s'en distingue néanmoins parce qu'elle se transforme en *acide rubiacique*, quand on la traite par le perchlorure de fer. Cette substance est généralement accompagnée d'une autre douée de propriétés semblables, mais on ne peut dire si elle est distincte des premières, parce qu'on ne l'a pas encore obtenue dans un état de pureté suffisant; on lui a donné le nom de *rubiagine*.

Ces différentes substances qui accompagnent l'alizarine se retrouvent d'une façon tellement invariable dans tous les cas que nous venons de citer, qu'on ne peut considérer leur présence comme purement accidentelle. Voyons donc comment peut s'expliquer leur formation simultanée. La formule admise pour le rubian est $C_{28}H_{34}O_{15}$. Il suit de là que le rubian se convertit en alizarine simplement par la perte de sept équivalents d'eau.

$$\underbrace{C_{28}H_{34}O_{15}}_{\text{Rubian}} = \underbrace{2C_{14}H_{10}O_4 + 7H_2O}_{\text{Alizarine (1).}}$$

(1) Schunck croyait que la formule de l'alizarine était $C_{14}H_{10}O_4$; on a démontré depuis qu'elle est représentée par $C_{14}H_8O_4$, il en résulte que la décomposition a lieu d'une manière différente de celle représentée par la formule, ou que la formule assignée au rubian est fausse. Cette dernière supposition est très-probable, car le rubian est amorphe et, par conséquent, ses propriétés physiques ne sont pas une garantie de sa pureté. La même remarque s'applique aux autres produits non cristallisables provenant de la garance. — *Ed.*

La formation de la vérantine et de la rubirétine est due à un autre genre de décomposition. Les formules de ces deux corps étant respectivement $C_{14}H_{10}O_5$ et $C_{14}H_{12}O_4$, on voit qu'en les réunissant, on obtient un équivalent de rubian moins six équivalents d'eau. La composition des corps à la série desquels appartient la rubianine est un peu douteuse. Il est probable que la formule de la rubianine est $C_{22}H_{24}O_9$. S'il en est ainsi, elle se forme aux dépens du rubian par l'élimination d'un équivalent de sucre de raisin. La rubiafine, pouvant aisément se convertir en acide rubiacique doit contenir seize équivalents de carbone et sa formule est probablement $C_{32}H_{26}O_9$, comme celle de la rubiadine.

Il résulte de là que le rubian se décompose de trois manières différentes, suivant qu'on le traite par les acides, les alcalis ou les ferments; que la formation du sucre est en rapport non pas avec celle de l'alizarine, mais avec celle de la rubianine et de ses congénères, et qu'en fait il n'y a pas de raison pour que l'une de ces réactions ne se produise pas à l'exclusion des autres; le rubian pourrait, par exemple, se décomposer de manière à donner naissance à de l'alizarine seule, sans aucun des corps qui l'accompagnent, et qui, dans la pratique, ne sont pas seulement une cause de perte, mais une gêne continuelle.

Dans la citation précédente, le Dr Schunck admet que le rubian est décomposé par l'érythrozyme simplement en alizarine et en eau, mais de plus récentes recherches l'ont amené à penser qu'en partie au moins, il se fait une décomposition en alizarine et en sucre.

Quand on fait bouillir quelque temps une dissolution de rubian avec une quantité considérable d'acide sulfurique, et qu'on la laisse refroidir, il se forme un dépôt abondant de flocons jaune orangé, qui, après avoir été lavés à l'eau jusqu'à élimination de toute trace d'acide, consistent en un mélange de quatre substances différentes, l'alizarine, la vérantine, la rubirétine et la rubianine.

On peut séparer facilement l'alizarine des autres substances

qui l'accompagnent : pour cela on dissout le dépôt floconneux dans l'alcool, et on ajoute de l'hydrate d'alumine qui se combine avec l'alizarine. On recueille sur un filtre la laque ainsi obtenue, on la lave, puis on la traite par le carbonate de potasse ou de soude jusqu'à dissolution complète de l'alizarine. On précipite alors cette dernière par l'addition d'un acide et on la recueille sur un filtre. On la dissout enfin dans de l'alcool, d'où elle cristallise en aiguilles d'un jaune foncé sans la moindre teinte rouge ou brune. Elle diffère de l'alizarine obtenue par sublimation et que nous décrirons plus loin, en ce qu'elle contient trois équivalents d'eau.

En traitant, par une solution d'acétate neutre de cuivre, la dissolution alcoolique du précipité floconneux jaune orange, mentionné plus haut, la *vérantine* est précipitée avec de l'oxyde de cuivre dont on la débarrasse par les acides.

La vérantine ainsi obtenue est une poudre d'un brun rougeâtre de nature résineuse, qui, chauffée dans un tube, donne une petite quantité de substance huileuse sans aucune trace de cristaux. Elle ne colore pas les tissus mordancés, et par conséquent ne peut être regardée comme un des principes colorants de la garance.

Schunck a obtenu la *rubirétine* en masse résineuse brune et opaque, cassante à froid, mais devenant molle et presque liquide dans l'eau chaude. Elle communique à l'alcool une couleur jaune foncé et forme avec les alcalis une dissolution rouge brun d'où elle est précipitée par les acides. Elle ne possède aucun pouvoir tinctorial. Schunck a reconnu dans la garancine l'existence de ces deux dernières substances, et dans son opinion, elles disparaissent ou sont modifiées sous l'influence de la vapeur à haute pression pendant la transformation de la garancine en alizarine commerciale.

Quand on emploie les acides pour décomposer le rubian, on obtient un quatrième corps, la *rubianine*; avec les alcalis, la substance produite est la *rubiadine*, et si la décomposition a lieu par la fermentation au moyen de l'érythrozyme, on a la

rubiafine. Ces trois corps sont solubles dans l'eau, et y cristallisent en aiguilles jaunes bien définies.

En 1847, Schunck a retiré directement de la garance deux substances qu'il a nommées *rubiacine* et *acide rubiacique*, la première est tout à fait identique au principe orangé découvert par Runge.

Voici la meilleure méthode à employer pour préparer l'acide rubiacique. On filtre sur une toile la liqueur non utilisée provenant du bain de teinture et on ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité floconneux brun, que l'on recueille sur un filtre en calicot, et que l'on traite par le pernitrate de fer jusqu'à complète dissolution. Après filtration, on ajoute de l'acide chlorhydrique, qui produit un précipité jaune. On dissout ce précipité dans du carbonate de potasse bouillant et on obtient par le refroidissement des cristaux de rubiate de potasse. En ajoutant un acide concentré à la dissolution, l'acide rubiacique est précipité en poudre d'une brillante couleur jaune citron; il a pour formule $C_{16}H_8O_8$. On ne peut l'obtenir cristallisé. Il est légèrement soluble dans l'alcool bouillant, et se dissout à froid sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré, mais il est décomposé par l'acide nitrique concentré. Sa propriété caractéristique est d'être soluble dans le perchlorure de fer en prenant une couleur brun-jaunâtre. Il est précipité de cette solution en flocons jaunes par l'addition d'un acide. Le sel de potasse forme de beaux cristaux de couleur rouge brique pâle.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution d'acide rubiacique, l'oxygène est éliminé, et l'acide est converti en rubiacine que Schunck représente par la formule $C_{16}H_{10}O_5$. En ajoutant du chlorure de baryum à la liqueur chargée d'hydrogène sulfuré, il se forme un précipité violet foncé qui, après avoir été lavé à l'eau et traité par l'acide chlorhydrique fournit la rubiacine. En la dissolvant dans l'alcool bouillant, cette substance donne par le refroidissement de beaux cristaux jaunes en forme d'aiguilles et de paillettes très-brillantes.

Elle est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans les acides acétique et sulfurique et peut être de nouveau précipitée de ces solutions par une simple addition d'eau. Il est très-intéressant de remarquer que la rubiacine absorbe l'oxygène des persels de fer, en se convertissant en acide rubiacique, tandis qu'elle ne se laisse pas oxyder aussi complétement par l'acide nitrique.

Comme toutes les substances de cette classe, elle fournit une solution rouge sang avec le carbonate de potasse, et rouge brun foncé avec les persels de fer. Avec les alcalis caustiques, elle donne une solution rouge violet d'où elle est précipitée par les acides. Elle ne produit qu'une couleur brun sale sur les tissus mordancés.

Schunck a reconnu qu'à l'exception de l'alizarine, aucune des substances dont nous venons de parler ne contribue à la production de couleurs bon teint dans la teinture par la garance et qu'en outre elles nuisent beaucoup à la résistance et à l'éclat des couleurs que produit l'alizarine.

Outre ces substances et en dehors des matières colorantes actives, la garance contient encore à l'état de glucoside, d'après les recherches de Schunck, un sucre particulier.

On extrait ce sucre du rubian en décomposant celui-ci par un acide dilué. C'est un sirop jaune, qui n'a aucune tendance à cristalliser (1). Chauffé à 100°, il perd une partie de son eau, et devient friable et susceptible d'être pulvérisé. L'acide nitrique le transforme à la longue en acide oxalique. Aucun sel métallique, pas même le sous-acétate de plomb, ne le précipite de sa solution aqueuse. Comme le sucre de raisin, il devient brun, lorsqu'on le chauffe jusqu'à l'ébullition avec un alcali, il produit de l'alcool et de l'acide carbonique par sa fermentation

(1) Le sucre de canne semble exister dans la garance, car on a eu l'occasion d'observer un dépôt de cristaux de sucre dans un extrait alcoolique de garance conservé depuis assez longtemps. — C. E. G.

avec de la levûre. Il a la même composition que le sucre de raisin.

Pour rendre les recherches plus faciles, une table très-complète, dressée par le Dr Schunck, a été insérée à la fin de cet ouvrage ; on y trouve la nomenclature des principales matières colorantes étudiées par lui, avec leurs formules et leurs propriétés (1).

Rochleder a publié, il y a quelques années (2), le résultat de ses intéressantes recherches. Il a réussi à obtenir un glucoside d'alizarine cristallisé, auquel il a donné le nom d'*acide rubérythrique,* $C_{20}H_{22}O_{11}$. Quand ce corps est pur, il cristallise en prismes soyeux, peu solubles dans l'eau froide, mais très-solubles dans l'eau chaude. Il se dissout également bien dans l'alcool et l'éther, et chauffé jusqu'à l'ébullition avec les acides minéraux étendus, il se convertit en alizarine et en sucre.

$$\underbrace{C_{20}H_{22}O_{11}}_{\text{Acide rubérythrique}} = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Alizarine.}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Sucre}} + H_2O.$$

Tout en admettant que Rochleder ait obtenu ce glucoside d'alizarine, Schunck maintient (3) qu'il n'existe pas sous cette forme dans la garance ou dans le rubian, et que c'est plutôt un produit de l'oxydation du rubian sous l'influence des alcalis. Il préfère lui donner le nom d'*acide rubianique.*

Rochleder (4) a récemment trouvé que la garancine contient en petite quantité, outre l'alizarine et la purpurine, quatre substances cristallines jaunes. L'une, la plus abondante, qu'il appelle *isalizarine,* a la même composition que l'alizarine $C_{14}H_8O_4$. Elle n'en diffère que par la couleur rouge de ses disso-

(1) Voir pour de plus amples détails, les mémoires lus par Schunck à l'Association britannique pour l'avancement des sciences (1847 et 1848), et les *Transactions philosophiques de la Société royale* de Londres (1851, 1852 et 1853).

(2) *Journal für Praktische Chemie,* vol. LV, p. 385 et vol. LVI, p. 85.

(3) *Journal de la Société chimique* de Londres, 1860, p. 216.

(4) *Deutsche Chemische Gesellschaft,* III, 292.

lutions alcalines, intermédiaire entre celles des solutions d'alizarine et de purpurine, et ne produit aucune coloration sur une étoffe mordancée. La seconde substance, *l'hydralizarine*, $C_{28}H_{18}O_8$, présente une teinte plus pâle que celle de l'isalizarine, et colore en brun une dissolution chaude de perchlorure de fer, d'où elle se sépare par le refroidissement, sous forme de flocons jaunes. Les deux autres corps, que l'on trouve en beaucoup plus petite quantité, ont pour formules $C_{15}H_{10}O_4$ et $C_{29}H_{20}O_8$, on ne leur a assigné jusqu'à présent aucune dénomination.

Selon Schützenberger (1), la garance ne contiendrait que du rubian, de l'acide rubérythrique, de l'alizarine, de la purpurine, une substance orangée, de la pseudo-purpurine et de la purpuroxanthine.

Nous avons déjà décrit les deux premières de ces substances; l'alizarine et la purpurine trouveront plus loin, en raison de leur importance, les développements auxquels elles ont droit.

Quant aux trois autres matières colorantes, Schützenberger les a extraites en 1867, de la purpurine commerciale, dite purpurine de Kopp, en la traitant par la benzine et l'alcool.

Il a reconnu que la *pseudopurpurine* est presque insoluble dans l'alcool, mais très-soluble dans la benzine bouillante, d'où elle cristallise par le refroidissement sous la forme de belles aiguilles de couleur rouge brique. Elle se transforme en purpurine par l'action de la chaleur; il en est de même lorsqu'on la fait dissoudre dans l'alcool et qu'on chauffe cette solution, sous pression, à la température de 200°.

La *substance orangée* est insoluble dans la benzine bouillante, mais très-soluble à chaud dans l'alcool, dont elle se sépare en paillettes orangées. Elle est soluble dans l'eau bouillante. Lorsqu'on la chauffe elle se dédouble en purpurine et en eau, et peut être considérée par conséquent comme un bihydrate de purpurine très-stable.

La matière colorante jaune, ou *purpuroxanthine* est soluble

(1) Schützenberger, *Traité des matières colorantes*.

dans l'alcool et la benzine, et peu soluble dans l'eau. On peut la sublimer sans décomposition. La faible couleur jaune qu'elle communique aux mordants d'alumine est détruite par l'avivage au savon et le passage en nitro-muriate d'étain.

On peut retirer aussi ce composé de la purpurine, de la pseudopurpurine ou de l'hydrate orangé dont nous venons de parler, par l'action des agents réducteurs, soit en faisant agir sur ces substances, à 180° et en vase clos, une solution aqueuse de triiodure de phosphore, soit en les dissolvant dans la soude, avec addition de protochlorure d'étain, jusqu'à ce que la solution ait acquis une couleur orangée, puis précipitant par l'acide chlorhydrique.

Ces composés qui, d'après Schützenberger existent à l'état naturel dans la garance, paraissent être le résultat de l'oxydation successive, soit d'un principe incolore non encore déterminé, soit de l'alizarine, qui, lorsqu'elle est éliminée de sa combinaison avec le sucre, formerait les différents composés ci-dessus.

Schutzenberger décrit comme il suit les couleurs et les tons que produit sur les tissus mordancés chacune de ces substances, lorsqu'on les applique à la teinture avec les précautions convenables :

L'alizarine donne des couleurs qui résistent à l'action du savon et du nitro-muriate d'étain. Les rouges ont un reflet violet et les violets une teinte extrêmement pure.

Les couleurs produites par la purpurine et le composé orangé résistent parfaitement à l'action du savon et du nitro-muriate d'étain. Les rouges sont très-brillants et les violets ternes et grisâtres.

La pseudo-purpurine prend sur les mordants, mais les couleurs auxquelles elle donne naissance ne résistent pas à l'action du savon et du nitro-muriate d'étain. Les rouges sont vifs, avec une légère teinte orangée, et les violets pâles.

La purpuroxanthine donne des teintes qui ne résistent ni au savon, ni au nitro-muriate d'étain. Avec un mordant d'alu-

mine, elle donne du jaune-orangé, et du gris pâle avec le fer.

Des trois principes isolés et décrits par Schützenberger, un seul, le composé orangé, peut donc être regardé comme un véritable principe colorant; les deux autres, la pseudo-purpurine et la purpuroxanthine n'ont aucune valeur commerciale, puisqu'ils ne donnent pas de couleurs bon teint.

Schützenberger fait cette remarque intéressante, que les principes colorants de la garance donnent des couleurs d'autant meilleur teint qu'ils renferment plus d'oxygène.

Rosenstiehl (1) a récemment étudié les matières colorantes contenues dans la garance ; il en admet quatre, l'alizarine, la pseudo-purpurine, la purpurine et la purpurine hydratée. Quand on fait bouillir la pseudo-purpurine $C_{14}H_8O_6$ avec de l'eau, elle se transforme en majeure partie en purpurine $C_{14}H_8O_5$ et en hydrate de purpurine, mais il se produit en même temps une petite quantité de purpuroxanthine $C_{14}H_8O_4$. Cette action réductrice a lieu plus promptement dans l'eau acidulée ou dans une solution d'alun.

M. Martin, d'Avignon, a reconnu que tous ces composés peuvent être aisément transformés en alizarine à l'aide des agents réducteurs et en opérant de la manière suivante :

On les dissout dans l'acide sulfurique concentré, et quand la dissolution est complète, on y ajoute du zinc en poudre ; la chaleur facilite l'action et la rend plus certaine. Quand l'opération est terminée, on projette la masse dans de l'eau et il se forme un précipité abondant d'alizarine qu'il suffit de laver pour le rendre propre à l'impression.

Nous venons, dans ce qui précède, de passer en revue les principales substances que l'on peut extraire de la garance, et les recherches qui ont été faites sur ce sujet, il nous reste, pour terminer ce chapitre, à décrire d'une façon plus approfondie les propriétés des deux plus importants de ces principes, l'alizarine et la purpurine.

---

(1) *Comptes-rendus*, LXXIX, p. 600.

Alizarine. — Cette substance a été découverte, comme nous l'avons dit, par Robiquet et Colin en 1828. Mais Schwartz, en 1856, a trouvé un mode de préparation plus convenable pour l'obtenir à l'état anhydre. L'extrait alcoolique, obtenu avec la garancine, puis séché et réduit en poudre fine, est étalé sur une feuille de papier à filtrer qu'on place sur une pelle de fer, on chauffe alors cette dernière avec précaution afin de ne pas carboniser le papier. L'extrait fond bientôt et le papier absorbe une matière résineuse brune, tandis que l'alizarine se sublime à la surface de la masse sous forme de beaux cristaux jaune orangé. L'alizarine pure fond à 215° et se sublime à une température élevée. Elle possède un pouvoir tinctorial quatre-vingt-quinze fois plus grand que celui de la garance.

Nous ajouterons, comme un fait intéressant, bien que sans valeur commerciale, qu'en faisant passer de la vapeur surchauffée sur la préparation de garance connue sous le nom de garancine, l'alizarine pure se volatilise et peut facilement être recueillie.

La meilleure source d'alizarine est l'alizarine verte de Kopp, d'où on peut l'extraire à chaud par le pétrole de la manière que nous décrirons en traitant du procédé Kopp pour l'extraction des matières colorantes dérivées de la garance.

Quand on fait dissoudre dans l'éther l'alizarine préparée par le procédé Schwartz, et qu'on soumet le mélange à une évaporation lente, on obtient l'alizarine sous forme de paillettes d'un beau jaune d'or, contenant deux équivalents d'eau.

Elle existe donc sous trois formes :

Anhydre.	$C_{14}H_8O_4$
Bihydratée (Schwartz)	$C_{14}H_8O_4$, $2H_2O$.
Trihydratée (Schunck)	$C_{14}H_8O_4$, $3H_2O$.

Différentes formules ont été assignées à l'alizarine ; on avait jusqu'ici adopté celle de Schunck, $C_{14}H_{10}O_4$ et celle de Strecker et Wollf, $C_{20}H_{12}O_6$; mais la découverte récente de l'alizarine artificielle par Graebe et Liebermann, et l'examen des produits de sa transformation ont fait admettre la formule qu'ils proposent, $C_{14}H_8O_4$.

L'eau froide dissout à peine quelques traces d'alizarine ; ce n'est qu'à 70° qu'elle commence à en dissoudre une quantité appréciable ; le pouvoir dissolvant de l'eau augmente avec sa température, comme on peut le voir par le tableau suivant.

A 100° l'eau dissout	. . . .	0,034 p. °/° d'alizarine.
150	—	0,035
200	—	0,820
225	—	1,700
250	—	3,160

Schützenberger, par qui ces nombres ont été déterminés est parvenu à obtenir l'alizarine cristallisée en chauffant en vases clos, à une température de 280°, avec de l'eau pure ou mieux avec un mélange de neuf parties d'eau pour une d'alcool, un extrait riche alcoolique de garancine.

L'alizarine est franchement soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, la benzine, la térébenthine, le bisulfure de carbone et la glycérine. L'acide sulfurique la dissout aussi sans la décomposer, même à la température de 200° ; elle se dépose sans altération quand on étend d'eau la dissolution. Elle est soluble dans une solution chaude d'alun, mais insoluble à froid dans ce liquide.

Schutzenberger est le premier qui ait réussi à réduire l'alizarine : il y parvint en la chauffant à 180° dans des tubes fermés avec de l'acide iodhydrique et du phosphore. Le procédé de Bolley et Rosé est plus simple, il consiste à chauffer en vase clos, avec du zinc, et du fer de l'alizarine en dissolution dans de la potasse.

La solution perd peu à peu sa couleur violette et prend une teinte jaune ; on ajoute alors de l'acide chlorhydrique et on lave à l'eau bouillante le précipité qui s'est formé. Ces opérations doivent être conduites avec beaucoup de soin, pour empêcher la réoxydation de l'alizarine par l'exposition à l'air. Le produit ainsi obtenu peut-être considéré comme un hydrure d'alizarine, il se décompose par la chaleur (1).

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1866, vol. VIII, p. 981.

En chauffant avec de l'aldehyde une dissolution alcaline d'alizarine, le liquide, de violet qu'il était, devient orangé et, par l'addition d'un acide, et il se forme un précipité jaune floconneux.

Graebe et Liebermann, en 1868, ont trouvé que l'alizarine distillée avec du zinc en poudre, se transforme en anthracène; aussi ont-ils été conduits par cette remarque à employer l'anthracène dans leurs essais pour produire de l'alizarine artificielle.

Voici l'équation qu'ils donnent de cette réaction :

$$\underset{\text{Alizarine.}}{\underline{2C_{14}H_8O_4}} + H_2O + 5Zn = \underset{\text{Anthracène.}}{\underline{C_{14}H_{10}}} + 5ZnO.$$

Berthelot a trouvé que l'alizarine chauffée avec l'acide iodhydrique dans des tubes fermés, donnait naissance à des hydrocarbures variables, selon les proportions employées. Avec un excès de réactif, les principaux produits sont l'hydrure d'hexyle et l'hydrure d'octyle.

L'alizarine s'oxyde aisément par l'action de l'acide nitrique et se convertit en acides oxalique et phtalique, comme l'indique l'équation.

$$\underset{\text{Alizarine.}}{\underline{2C_{14}H_8O_4}} + 2H_2O + 10O = \underset{\text{Acide oxalique,}}{\underline{2C_2H_2O_4}} + \underset{\text{Ac. Phtalique.}}{\underline{3C_8H_6O_4}}$$

C'est aussi la production de cet acide qui a conduit Strecker et d'autres chimistes à penser que l'alizarine pourrait s'extraire de la naphthaline ou de quelqu'un de ses dérivés.

Strecker et Staedel ont trouvé qu'en traitant avec précaution l'alizarine par l'acide nitrique, on peut obtenir un composé jaune cristallisé, que l'eau décompose facilement en mettant en liberté du bioxyde d'azote et un composé cristallisé rouge ayant pour formule $C_{14}H_7(Az\,O_2)O_5$; comme il donne avec les alcalis et l'alun en dissolution les mêmes colorations que la purpurine, on considère ce dernier corps comme de la nitropurpurine.

Par l'action de l'acide acétique anhydre sur l'alizarine, Perkin a obtenu une *diacétylalizarine* $C_{14}H_6O_4(C_2H_3O)_2$ cristallisant en

aiguilles jaunes et, qui, traitée par l'acide nitrique, donne de la *nitro-alizarine*, $C_{14}H_7(A_zO_2)O_4$. Ce dernier composé cristallise en aiguilles jaune-orangé, solubles dans les alcalis caustiques avec une belle couleur bleue. La nitro-alizarine soumise à l'action des agents réducteurs, se transforme en *amido-alizarine* $C_{14}H_7(A_zH_2)O_4$, substance qui, dissoute dans l'alcool, cristallise en aiguilles, de couleur chocolat foncé, avec un reflet métallique verdâtre. On peut la préparer en faisant bouillir la solution alcaline de nitro-alizarine avec de la grenaille de zinc, jusqu'à disparition complète de la couleur bleue, et neutralisant ensuite avec un acide ; ses dissolutions ont une belle couleur rouge incarnat.

La nitro-alizarine produit, avec les mordants d'alumine, une couleur rouge orangé semblable à celle que fournit l'aurine, et avec les mordants de fer une couleur violet rougeâtre, tandis que l'amido-alizarine donne du violet avec l'alumine et du violet bleuâtre avec le fer. Toutes deux teignent la soie non mordancée, la nitro-alizarine en jaune d'or clair, et l'amido-alizarine en rouge violet.

L'alizarine se combine avec les alcalis pour former des sels légèrement solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'éther. L'alizarate de soude cristallise aisément de sa dissolution alcoolique qui présente une belle couleur violette.

L'alizarine forme avec les terres alcalines et les oxydes métalliques des composés insolubles qui constituent des sels ou laques d'une infinité de teintes, violettes avec les alcalis, rouges ou roses avec l'alumine, violettes ou noires avec les sels de fer. L'alumine possède une telle affinité pour l'alizarine qu'elle l'enlève en totalité à ses dissolutions.

Schützenberger a remarqué qu'en abandonnant une solution ammoniacale d'alizarine pendant plusieurs semaines à la température ordinaire, ou en la chauffant à 100° en vase clos, il se produit une modification chimique avec formation d'une substance qui, lorsqu'elle est sèche, est noire et amorphe. Il la considère comme un amide d'alizarine ou *alizaramide* et lui assigne

la formule improbable $C_{20} H_{12} O_6 Az H_3$. Dissoute dans l'alcool bouillant, elle donne par le refroidissement une poudre cristalline ; elle communique à l'éther et à l'eau une belle teinte rouge violet, et colore les tissus mordancés, mais avec moins de vivacité que la garance.

Liebermann et Troschke (1) ont dernièrement étudié cette réaction, et ont trouvé qu'en chauffant, à environ 175°, une solution d'alizarine pure dans de l'ammoniaque liquide, on obtient de l'*alizarinamide*, $C_{14} H_9 Az O_3$ ou $C_{14} H_7 (Az H_2) O_3$. Quand elle est pure, cette substance cristallise dans l'alcool en belles aiguilles brunes irisées, qui se dissolvent dans les alcalis avec une couleur bleu violet. Sa solution alcoolique est jaune brunâtre. Quand on la chauffe à 250° avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'alizarine se trouve régénérée. Si, cependant, on chauffe à la même température une grande quantité d'alizarine précipitée, avec de l'ammoniaque concentrée, il se dépose par le refroidissement des cristaux qui traités par l'acide chlorhydrique dilué, ont la composition de l'*alizarinimide*, $C_{14} H_7 Az O_2$ ou $C_{14} H_6 (Az H) O_2$. Cette substance ressemble exactement en apparence à l'alizarinamide, mais elle est à peine soluble dans l'ammoniaque et dans les solutions alcalines froides.

En chauffant à 120° dans des tubes fermés un mélange d'alizarate de soude et d'iodure d'éthyle. Schützenberger a obtenu un éthyl-dérivé de l'alizarine qui paraîtrait avoir pour formule $C_{14} H_6 (C_2 H_5)_2 O_4$. C'est un produit jaune pâle, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

Il a aussi obtenu un dérivé benzoique, en chauffant à 190° un mélange de chlorure de benzoyle et d'alizarine. Il se produit dans cette réaction de l'acide chlorhydrique et un composé jaune ; ce dernier est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, et il se dépose de cette solution à l'état cristallisé ; une solution alcaline bouillante le décompose en benzoate et en alizarate de la base employée. Il a pour formule $C_{14} H_6 (C_7 H_5 O)_2 O_4$.

---

(1) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, vol. VIII, p. 379.

En 1864, Stenhouse a préparé un bromure d'alizarine, en versant une solution alcoolique d'alizarine dans de l'eau, ajoutant un léger excès d'eau de brôme, puis filtrant et chauffant doucement. L'alcool s'évapore, et le nouveau composé cristallise en aiguilles brun foncé.

Comme nous l'avons vu, Graebe et Liebermann, en chauffant l'alizarine avec du zinc en poudre, obtinrent l'anthracène, hydrocarbure que Dumas et Laurent avaient découvert en 1832, parmi les produits de la distillation de la houille. Ils essayèrent ensuite de renverser l'opération, et après de longues recherches, ils réussirent à obtenir au moyen de l'anthracène un produit donnant toutes les brillantes couleurs que l'on retirait depuis si longtemps de la racine de garance. La découverte de Graebe et Liebermann est une des plus intéressantes et des plus importantes applications qui aient été faites de la chimie aux arts, dans ces dernières années. Quoique l'alizarine extraite de la garance et celle préparée artificiellement avec l'anthracène donnent les mêmes raies d'absorption par l'analyse spectrale et que leur application sur les tissus mordancés produise des couleurs parfaitement semblables et également résistantes au savon, on s'est demandé longtemps si ces deux corps étaient absolument identiques. Il y avait entre eux en effet quelques légères différences qu'on ne put s'expliquer que lorsqu'on s'aperçut que le produit artificiel n'était pas de l'alizarine pure, mais de l'alizarine renfermant quelques substances étrangères, entre autres l'acide anthraflavique et l'anthrapurpurine. L'*acide anthraflavique*, signalé d'abord par Schunck et qui depuis a été étudié avec soin par Perkin et par Auerbach, est isomère avec l'alizarine, sa composition est représentée par la formule $C_{14}H_8O_4$. Pour l'obtenir, on dissout l'alizarine artificielle brute dans une solution bouillante de soude caustique, à laquelle on ajoute du lait de chaux, jusqu'à ce que le mélange prenne une teinte jaune ou orangée ; on filtre pour séparer la laque violette d'alizarine et on précipite par l'acide chlorhydrique. Le précipité, après avoir été lavé à l'alcool bouillant, est dissous dans la soude

caustique et séparé par filtration des impuretés insolubles. En ajoutant un excès de chlorure de barium à la solution bouillante et laissant refroidir, l'anthraflavate de baryte cristallise en aiguilles brun rougeâtre. On retire facilement l'acide anthraflavique de ce sel, en le décomposant par un acide. L'acide anthraflavique cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes soyeuses, qui donnent un composé azoté avec l'acide nitrique fumant. Fondu dans la potasse, l'acide anthraflavique donne une substance rouge, qui colore les mordants d'alumine en rouge-orangé.

La méthode la plus convenable pour extraire l'*anthrapurpurine* de Perkin, de l'alizarine artificielle brute, consiste à dissoudre celle-ci dans du carbonate de soude étendu d'eau, et à agiter la solution avec de l'alumine fraîchement précipitée qui se combine avec l'alizarine pour former une laque, en abandonnant l'anthrapurpurine. Après avoir filtré, on ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur claire, préalablement portée à l'ébullition; l'anthrapurpurine se précipite à l'état impur, mélangée avec une substance qui fournit une couleur orangée avec les mordants d'alumine, avec de l'acide anthraflavique, etc. On lave à plusieurs reprises avec de l'alcool bouillant le mélange ainsi obtenu, on le fait digérer avec de la soude alcoolique bouillante, et on lave parfaitement avec de la soude alcoolique étendue le composé sodique presque insoluble; on le redissout ensuite dans l'eau bouillante et on précipite par le chlorure de barium. On lave à l'eau chaude le précipité violet ainsi obtenu, on le fait bouillir avec du carbonate de soude et on précipite par l'acide chlorhydrique la solution violette claire, après l'avoir séparée par filtration du carbonate de baryte. L'anthrapurpurine, $C_{14}H_8O_5$, cristallise à froid dans l'acide acétique pur, en petites aiguilles de couleur orangée. Elle est difficilement soluble dans l'alcool et l'éther et très-légèrement dans l'eau. Elle teint en rouge les étoffes mordancées à l'alumine, et produit des tons violets et noirs avec les mordants de fer, mais les rouges sont beaucoup plus purs et moins bleus que ceux d'alizarine, tandis que les violets ont une teinte plus bleue et que

les noirs sont plus intenses. La résistance des couleurs au savon et à la lumière est égale à celle des teintes obtenues avec l'alizarine. Avec un tissu mordancé pour rouge turc, l'anthrapurpurine donne une belle couleur écarlate, remarquable par sa permanence.

Liebermann est parvenu à isoler de l'alizarine impure, un composé $C_{14}H_8O_3$, auquel il a donné le nom de *monoxyanthraquinone.* Cette substance ressemble tout à fait à l'acide anthraflavique dans la plupart de ses propriétés, mais elle est soluble à froid dans l'eau de baryte, tandis que l'acide anthraflavique s'y dissout à peine.

L'anthracène est un des derniers produits de la distillation sèche du coaltar, il est plus abondant dans les 10 ou 15 % qui passent entre la température à laquelle se forme le brai gras et celle qui donne naissance au brai sec. La quantité d'anthracène que peut fournir le coaltar varie beaucoup ; elle est très-abondante dans les goudrons provenant des charbons qui donnent le plus de naphte. Les charbons du South Staffordshire en produisent beaucoup, ceux de Newcastle très-peu ; son extraction n'est avantageuse que dans les temps froids, car il suffit d'une légère élévation de température pour le rendre soluble dans les hydrocarbures huileux qui l'accompagnent. Le produit distillé dont nous avons parlé plus haut étant semi-fluide à la température d'environ 5°, est placé dans un hydro-extracteur et le liquide huileux se sépare de la matière solide. En cet état, il contient de 30 à 45 % d'anthracène.

La masse pâteuse est alors soumise à une pression ménagée à froid, puis à chaud. On la réduit alors en poudre et on la tamise ; on la lave ensuite avec de l'essence de pétrole, bouillant à la température de 70° à 90°, et on la soumet finalement une seconde fois à la pression hydraulique. Sublimée à nouveau, elle est propre à fabriquer l'alizarine.

L'anthracène pur se présente en cristaux fluorescents très-transparents à quatre ou six pans et d'une teinte caractéristique bleu très-pâle par transparence, et violet pâle à la lumière

réfléchie. Son mode de préparation est très-long, et très-minutieux. Pour sa description nous renvoyons le lecteur à l'excellent article de M. Emile Kopp sur l'anthracène et ses dérivés, publié dernièrement dans le *Moniteur scientifique* (1).

Quand on le laisse cristalliser lentement dans l'alcool, on l'obtient en prismes obliques à base régulière appartenant au système monoclinique ; il commence à se volatiliser à 100°, en dégagnant des vapeurs très-irritantes pour la gorge et les yeux et d'une odeur particulièrement désagréable. Il fond à 210° et bout entre 320 et 330° ; il se sublime en cristaux, semblables à ceux que nous venons de décrire ; les vapeurs qu'il dégage sont si denses que les cristaux se déposent à la partie supérieure et dans le col de la cornue. D'après ce dernier fait, l'auteur a pensé qu'on pourrait peut-être obtenir un rendement d'anthracène beaucoup plus grand, si pendant la distillation, on faisait passer dans la masse huileuse un courant de vapeur surchauffée à la température de 320 à 370 degrés. Les résultats obtenus ont été très-satisfaisants.

L'anthracène est légèrement soluble dans l'alcool, il l'est davantage dans l'éther et le bisulfure de carbone. Il l'est plus encore dans la benzine à chaud, mais beaucoup moins à froid. Le pétrole, bouillant entre 70 et 90°, le dissout moins aisément que la benzine.

A froid, l'alcool en dissout 0,6 °/°, la benzine 0,9 °/°, et le bisulfure de carbone 1,7 °/°.

Les alcalis, même bouillants, n'ont aucune action sur l'anthracène ; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en prenant une couleur verte, et forme un acide conjugué monosulfo ou bisulfo-anthracénique, suivant la température à laquelle on a opéré. Le chlore et le brôme donnent naissance à des produits de substitution. L'acide nitrique agit avec une grande énergie, en formant de l'anthraquinone, du binitro-anthraquinone, et autres composés, selon la température et la proportion

(1) Vol. XIII, p. 531.

des substances employées. Avec l'acide picrique, on obtient un composé cristallisant en brillantes aiguilles rouge rubis, qui, vues au microscope, présentent une forme prismatique. Pour les obtenir, on mélange une solution saturée d'acide picrique dans de l'eau à 27° ou 30° avec une solution saturée d'anthracène dans de l'alcool bouillant ; le produit cristallise par le refroidissement. Il est rapidement décomposé par un excès d'alcool en acide picrique et en anthracène, et la dissolution prend une teinte jaune. Cette réaction peut servir à distinguer l'anthracène de la naphtaline et d'autres hydrocarbures ; la naphtaline, dans les mêmes conditions, donne un composé qui cristallise en belles aiguilles jaune d'or, tandis que le chrysène donne naissance à des amas d'aiguilles jaunes très-petites.

L'anthracène possède encore une autre propriété caractéristique observée par Fritzche ; c'est la manière dont il se comporte au microscope, avec une dissolution de binitro-anthraquinone dans de la benzine. Cette réaction donne naissance à de belles écailles rhomboïdales roses, dont la pureté et le brillant dépendent de la pureté de l'anthracène.

Avant de quitter ce sujet, ajoutons que Berthelot (1), a décrit plusieurs réactions susceptibles de produire de l'anthracène ; il obtient ce corps notamment par l'action de la chaleur sur d'autres hydrocarbures, ou bien en faisant passer des vapeurs d'éthylène, de styrolène et de benzine à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge clair.

La méthode, qui a permis à MM. Graebe et Liebermann d'obtenir les premiers de l'alizarine artificielle, consistait à transformer l'anthracène $C_{14}H_{10}$ en anthraquinone $C_{14}H_8O_2$, par l'action de l'acide nitrique, qui enlève à l'hydrocarbure deux équivalents d'hydrogène et lui en cède deux d'oxygène. L'anthraquinone ainsi obtenu est traité par le brôme qui se substitue à deux équivalents d'hydrogène et donne naissance à du bibromanthraquinone $C_{14}H_6Br_2O_2$. Ce composé fondu avec de la

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*. Vol. VII, page 274.

potasse hydratée donne du bromure de potassium et de l'alizarine, comme l'indique l'équation suivante.

$$C_{14}H_6Br_2O_2+2KHO=C_{14}H_8O_4+2KBr.$$

Ce procédé, d'une certaine importance au point de vue scientifique, ne pourrait pas être appliqué pratiquement sur une grande échelle, en raison du prix trop élevé des produits employés ; c'est ce qui a fait rechercher une méthode moins coûteuse.

Le meilleur procédé de laboratoire pour la préparation de l'anthraquinone consiste à faire deux solutions séparées d'anthracène et d'acide chromique dans de l'acide acétique cristallisable et à ajouter graduellement la solution chromique à celle d'anthracène, jusqu'à ce que le liquide, primitivement d'un beau vert, prenne une teinte un peu jaune, ce qui dénote que l'acide chromique est en excès. Par refroidissement, l'anthraquinone cristallise en aiguilles dont ont peut augmenter la quantité en ajoutant de l'eau. La substance ainsi obtenue est recueillie sur un filtre, lavée, séchée et sublimée, et donne alors de beaux cristaux jaunes d'anthraquinone pur, dont la formule est, comme nous l'avons dit plus haut, $C_{14}H_8O_2$.

Il est plus économique de substituer l'acide sulfurique à l'acide acétique et le bichromate de potasse ou le peroxyde de manganèse à l'acide chromique, comme l'indique le procédé breveté.

La forme cristalline que prend l'anthraquinone dépend du mode d'opération et de la température à laquelle a lieu la sublimation.

Il est insoluble, ou presque insoluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il fond à 271° et distille à une plus haute température sans se décomposer. Sa résistance à l'action des agents chimiques est très-caractéristique.

L'anthraquinone, chauffé avec de l'hydrate de potasse dans un creuset d'argent, à une température de 250°, devient bleu, comme s'il se produisait de l'alizarine, mais une addition d'eau lui fait

perdre sa couleur et l'anthraquinone reparait en flocons incolores. Wartha (1) a reconnu qu'en ajoutant à chaud de la potasse caustique à une solution alcoolique d'anthraquinone, cette solution incolore prend en peu de temps une teinte jaunâtre; si l'on continue l'action de la chaleur jusqu'à la disparition totale de l'alcool et la fusion de la masse, celle-ci devient d'abord verdâtre et prend la teinte violette particulière, qui caractérise la présence de l'alizarate de potasse. En fait il est parvenu à en retirer une petite quantité d'alizarine. Il a remarqué que l'addition du chlorure d'étain facilitait beaucoup la transformation et qu'un mélange d'anthraquinone avec deux fois son poids d'éthylate de sodium (substance produite par l'action du sodium sur l'alcool anhydre) produit un effet semblable. Ces faits observés par Wartha offrent un certain intérêt en ce qu'ils montrent que l'alizarine peut s'extraire directement de l'anthraquinone, sans qu'il soit nécessaire de faire subir à celui-ci une première transformation en acide bisulfo-anthraquinonique.

On peut faire bouillir l'anthraquinone avec de l'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,4 sans qu'il y ait altération. Avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés, il se transforme en binitro-anthraquinone, $C_{14}H_6(AzO_2)_2O_2$. L'anthraquinone se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré, et si on vient à chauffer fortement le mélange, pendant quelque temps, il se forme de l'acide bisulfo-anthraquinonique $C_{14}H_8O_2, 2SO_3$. Cet acide, chauffé à 182° avec un excès d'hydrate de potasse donne naissance à du sulfite et à de l'alizarate de potasse, comme l'indique l'équation suivante :

$$C_{14}H_8O_2, 2SO_3 + 6KHO = C_{14}H_6K_2O_4 + 2K_2SO_3 + 4H_2O.$$

Il a été pris plusieurs brevets pour la fabrication de l'alizarine artificielle. Le premier qui ait été demandé en Angleterre est celui de MM. Caro, Graebe et Liebermann dont voici le texte. C'est aussi celui qui entre dans les dlus grands détails. La spécification provisoire est datée du 25 juin 1869.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CLXI, 305.

« Notre invention repose sur l'une ou l'autre des deux « méthodes que nous allons décrire.

« Dans la première, on procéde ainsi : on prend à peu près une « partie en poids d'anthraquinone et trois d'acide sulfurique, « d'un poids spécifique de 1,848 et on introduit ces corps dans « une cornue en verre, en porcelaine ou en toute autre matière « non attaquable par l'acide sulfurique; on en chauffe alors le « contenu] à environ deux cent soixante degrés centigrades, « température que l'on maintient, jusqu'à ce que le mélange « ne contienne plus d'anthraquinone non décomposé en quan- « tité appréciable. On reconnaît que l'opération est terminée « en essayant de temps en temps une petite quantité du produit, « et en continuant l'opération à la même température, jusqu'à « ce que le produit se dissolve complétement dans l'eau ce qui « indique que l'anthraquinone s'est plus ou moins entièrement « transformé pour fournir le produit cherché. On laisse refroidir « et on dissout dans l'eau la substance obtenue; on ajoute alors « du carbonate de chaux, afin de neutraliser et d'éliminer « l'excès d'acide sulfurique contenu dans la dissolution; on « filtre ensuite le mélange, et à la solution filtrée, on ajoute du « carbonate de potasse ou de soude, de préférence en solution, « jusqu'à complète précipitation du carbonate de chaux ; on « filtre de nouveau, et on évapore jusqu'à siccité la dissolution « clarifiée; on obtient par ce moyen les sels de potasse et de « soude de ce que nous appelons les acides sulfo-conjugués « d'anthraquinone; on les traite de la manière suivante :

« On prend en poids environ une partie de ce produit et deux « à trois parties de soude ou de potasse caustique solide; on « peut se dispenser d'ajouter de l'eau, mais il est préférable « d'en employer une quantité suffisante pour dissoudre l'alcali « après le mélange; on chauffe le tout dans un vase convenable, « à la température d'environ 180 à 260 degrés centigrades, pen- « dant une heure environ, ou jusqu'à ce qu'une portion du mé- « lange donne une solution dans l'eau, qui, acidulée par un « acide, l'acide sulfurique par exemple, produise un précipité

« abondant de matières colorantes. Lorsqu'on pense que l'opé-
« ration est terminée, on dissout dans l'eau les produits obtenus
« et on filtre ou on décante la solution, d'où on précipite la
« matière colorante, l'alizarine artificielle, au moyen d'un acide
« minéral ou organique tel que l'acide sulfurique ou l'acide
« acétique. Les matières ainsi obtenues sont recueillies sur un
« filtre ou autrement ; après avoir été lavées, elles peuvent
« servir à la teinture et à l'impression comme toutes les autres
« préparations de garance.

« Dans notre second procédé, nous opérons comme il suit : nous
« prenons en poids environ une partie d'anthracène pour quatre
« d'acide sulfurique, d'un poids spécifique de 1,848 et nous chauf-
« fons le mélange, dans un vase convenable, à la température de
« cent degrés, à laquelle nous le maintenons à peu près pendant
« trois heures ; nous élevons alors la température à cent cin-
« quante degrés et nous la maintenons à ce point pendant une
« heure ou mieux jusqu'à ce qu'une fraction du produit, soumise
« aux opérations subséquentes dont nous parlons plus loin, soit
« capable de fournir les matières colorantes voulues. On fait
« refroidir la substance obtenue et on la dissout dans de l'eau,
« en employant de préférence trois fois son poids de ce liquide.
« A cette solution on ajoute, pour chaque partie d'anthracène
« employé dans l'opération primitive, à peu près de deux à
« trois parties en poids de péroxyde de manganèse, de façon
« qu'il y en ait plutôt un excès, puis on fait bouillir fortement
« le tout pendant quelque temps, et, afin d'obtenir complète-
« ment le degré d'oxydation voulu, on concentre le mélange,
« ou ce qui est préférable, on le fait évaporer jusqu'à siccité ;
« on chauffe jusqu'à ce qu'une fraction du produit oxydé, lors-
« qu'on la soumet aux opérations décrites plus loin, fournisse
« les matières colorantes désirées. On neutralise alors, pour
« éliminer l'acide sulfurique contenu dans le mélange et pré-
« cipiter les traces d'oxyde de manganèse qui peuvent se trou-
« ver dans la dissolution, dans ce but on ajoute un excès
« de chaux caustique, de préférence à l'état de lait de chaux,

« jusqu'à ce que le mélange ait une réaction alcaline. On filtre « et on ajoute du carbonate de potasse ou de soude jusqu'à « ce qu'il ne se forme plus de précipité de carbonate de chaux. « Après une nouvelle filtration, on évapore à siccité, et on obtient ainsi les sels de potasse ou de soude des acides sulfo-« conjugués d'anthraquinone.

« Pour opérer la transformation de ces produits oxydés en « matières colorantes, c'est-à-dire en ce que nous appelons aliza-« rine artificielle, on procède ainsi : on prend une partie en poids « de ce produit, et de deux à trois parties en poids de soude ou « de potasse caustique solide, et on y ajoute si l'on veut de l'eau, « il vaut mieux cependant y ajouter de l'eau en quantité néces-« saire pour dissoudre l'alcali. On chauffe le mélange dans un « vase convenable jusqu'à la température de 180° à 260° pendant « une heure environ, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une partie du mé-« lange puisse donner une dissolution dans l'eau, qui, acidulée « avec un acide, l'acide sulfurique par exemple, donne un préci-« pité abondant de matières colorantes. Lorsqu'on trouve que « le chauffage a été suffisamment prolongé, on fait dissoudre le « produit dans l'eau, et on filtre ou on décante la dissolution « d'où on précipite la matière colorante ou alizarine artificielle « au moyen d'un acide minéral ou organique comme l'acide « sulfurique ou l'acide acétique. Le précipité ainsi obtenu étant « recueilli sur un filtre ou de toute autre manière peut servir, « une fois lavé, pour la teinture ou l'impression comme les pré-« parations de garance. Au lieu de traiter l'anthracène par « l'acide sulfurique de la densité indiquée, on peut employer « l'acide sulfurique fumant, mais le premier est préférable.

« Pour produire l'oxydation on peut employer à la place du « péroxyde de manganèse d'autres agents oxydants, le péroxyde « de plomb, l'acide chromique, l'acide nitrique, etc. »

M. W. H. Perkin prit aussi vingt-quatre heures plus tard un brevet pour un procédé fondé exactement sur le même principe.

MM. Brœnner et Gutzkow ont fait breveter en France, en

mai 1869, un procédé différent des deux précédents et dont voici un aperçu : on chauffe une partie d'anthracène avec deux parties d'acide nitrique d'une densité de 1,3 ou 1,5. On obtient ainsi de l'anthraquinone qu'on lave et qu'on dissout ensuite dans l'acide sulfurique à une chaleur modérée. Enfin on ajoute à cette solution de l'azotate de mercure qui transforme l'anthraquinone en alizarine. La masse ainsi produite est dissoute dans un excès d'alcali, qui précipite l'oxyde de mercure et retient les matières colorantes en dissolution. On décante la liqueur alcaline, on la neutralise par l'acide sulfurique, et on obtient un précipité que l'on lave et que l'on recueille. S'il n'est pas encore tout à fait pur, il faut le traiter de nouveau par l'alcali (1).

C'est par le procédé Perkin qu'on fabrique aujourd'hui sur une grande échelle, en Angleterre, l'alizarine artificielle. Cette matière est employée comme succédanée de la garance et de l'extrait de garance dans la teinture en rouge turc et les couleurs vapeur et d'application. Sur le continent, les plus grandes fabriques sont celles de MM. Gessert frères, d'Eberfeld, de MM. Meister, Lucius et Cie, d'Hœchst, près de Francfort, et la fabrique badoise d'aniline et de soude, à Mannheim.

Selon Bœttger, on peut obtenir avec l'anthracène une belle couleur orangée, en chauffant doucement jusqu'à 22° une partie d'anthraquinone avec seize parties d'un mélange d'acide sulfurique à 1,84 et d'acide nitrique à 1,50. Quand l'anthraquinone est dissous, on verse immédiatement le mélange dans une grande quantité d'eau, et il se précipite un composé azoté sous forme de gros flocons blancs-jaunâtres. On les recueille et on les traite par une solution alcaline de protoxyde d'étain qui dissout la masse floconneuse en prenant en même temps une magnifique teinte vert émeraude. En faisant bouillir cette dissolution, le principe orange est précipité sous forme d'une belle poudre rouge de cinabre, ayant pour formule $C_{14}H_6Az_2O_6$; chauf-

(1) Pour plus de détails voir le *Moniteur scientifique*, vol. XI, p. 865.

fée à la température de 260°, elle se sublime en belles aiguilles rouges, avec reflets irisés verts. Ses meilleurs dissolvants sont le chloroforme, l'éther, l'alcool et l'esprit de bois.

La naphthaline a donné naissance à plusieurs couleurs assez semblables à l'alizarine, mais qui ne résistent pas au savonnage. La première a été obtenue en 1861 par Roussin, qui lui a donné le nom de *naphthazarine.* Sa formule est $C_{10}H_4O_4$. On crut pendant quelque temps avoir affaire à de l'alizarine, et Dumas, alors président de l'Académie des sciences, la présenta comme telle à cette assemblée. On la prépare par la méthode suivante :

On mélange cinq cents grammes d'acide sulfurique concentré avec cent grammes de binitro-naphtaline dans une grande capsule en porcelaine et on chauffe graduellement jusqu'à 180°, on enlève ensuite la source de chaleur et on ajoute cent grammes de protochlorure d'étain ou de grenaille de zinc par petites quantités à la fois; autrement la température s'élèverait trop rapidement et l'opération serait manquée. En effet, si la température atteint 200°, la couleur est détruite et à 250°, la masse entière est carbonisée. On laisse refroidir le produit résultant de cette réaction ; on ajoute alors de l'eau chaude, on fait bouillir le mélange et on filtre rapidement. On obtient ainsi une belle liqueur rouge violet d'où la naphthazarine se sépare par le refroidissement sous forme de petits flocons ou de cristaux. Cent parties de binitro-naphthaline donnent seulement cinq parties de naphthazarine.

La dissolution de cette matière colorante dans les alcalis est plus violette que celle de la purpurine, et moins bleue que celle de l'alizarine. Elle donne sur les tissus avec un mordant d'alumine un rouge plus ou moins violet, et avec les mordants ferrugineux un gris verdâtre.

Martius et Griess ont préparé en 1866 un second produit appelé *acide oxynaphthalique*, $C_{10}H_6O_3$. Plusieurs chimistes éminents pensaient alors que l'alizarine n'était autre que l'acide oxynaphthalique, ils cherchèrent le meilleur procédé pour pré-

parer ce composé. A peine était-il trouvé, qu'on reconnut que cette substance différait considérablement de l'alizarine.

Le procédé suivi par Martius et Griess a depuis été notablement perfectionné par Graebe et Ludwig. Voici leur manière d'opérer : on chauffe dans une grande capsule, jusqu'à ce qu'il se produise une couleur violette, une partie de binitronaphtol, deux parties d'étain en grenaille et sept et demie d'acide chlorhydrique concentré. Aussitôt l'apparition de la couleur violette, on cesse de chauffer, la chaleur engendrée par l'action chimique étant alors suffisante pour terminer la transformation.

On ajoute de l'eau, on met dans la dissolution des lames de zinc qui déplacent l'étain et se dissolvent. On élimine par filtration le précipité métallique et on ajoute du perchlorure de fer à la liqueur filtrée, tant qu'il forme un précipité. On recueille ce dernier sur un filtre et on le lave à l'eau froide. Après l'avoir fait dissoudre dans l'eau bouillante, on laisse refroidir la solution, il se forme alors des prismes ou des tablettes rhomboïdales, rouges à la lumière directe et vertes à la lumière réfléchie. Les deux équations suivantes représentent les réactions ;

$$C_{10}H_6(Az_2O_2)_2O + 6Sn + 14HCl = C_{10}H_6(AzH_2)_2O.2HCl$$

Binitronaphtol. — Etain. — Acide chlorhydrique. — Chlorhydrate de diamidonaphtol.

$$+ 6SnCl_2 + 4H_2O.$$

Chlorure d'étain. — Eau.

$$C_{10}H_{10}Az_2O.2HCl + Fe_2Cl_6 = C_{10}H_8Az_2O.HCl + FeCl_2 + 3HCl$$

Chlorhydrate de diamidonaphthol. — Chlorhydrate de diamidonaphthol.

Pour compléter la transformation, on fait bouillir les cristaux de chlorhydrate de diamidonaphthol pendant une heure avec de l'acide sulfurique suffisamment concentré pour bouillir à 120°. Il s'ensuit la réaction :

$$C_{10}H_8Az_2O.HCl + H_2SO_4 + 2H_2O = C_{10}H_6O_3 + (AzH_4)_2SO_4 + HCl.$$

Chlorhydrate de diamidonaphthol. — Acide sulfurique. — Acide oxynaphthalique. — Sulfate d'ammoniaque. — Acide chlorhydrique

On fait bouillir la dissolution ainsi obtenue avec du carbonate de baryte qui précipite l'acide sulfurique en laissant l'acide oxynaphthalique en dissolution, combiné avec la baryte. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, l'acide oxynaphthalique est précipité en petites aiguilles, peu solubles dans l'eau, même bouillante, et qui peuvent se sublimer en aiguilles fines semblables à celles de l'alizarine sublimée.

Cet acide diffère de l'alizarine en ce qu'il donne avec l'ammoniaque une coloration rouge jaunâtre au lieu d'un violet bleuâtre ; de plus, il se combine avec l'ammoniaque pour former un sel bien défini. Les précipités qu'il donne avec les divers sels métalliques sont tout à fait différents de ceux qu'on obtient avec l'alizarine. Il communique une couleur jaune à la soie et à la laine, mais ne donne aucune teinte avec les mor. dants d'alumine.

Purpurine. — Comme l'alizarine, cette substance forme des composés cristallins avec les alcalis ; son sel de soude, notamment, cristallise en prismes allongés bien définis. Elle donne avec les sels d'alumine une laque rouge, exempte de tout reflet bleuâtre et avec les persels de fer des précipités violets ou noirs. Elle forme un composé amidé semblable à celui que donne l'alizarine, et qui a été découvert en 1864 par Stenhouse. Il a reconnu qu'une solution de purpurine dans l'ammoniaque, quand on l'abandonne à elle-même pendant plusieurs semaines, perd la propriété de teindre les étoffes mordancées. En neutralisant la dissolution, il se produit un précipité cristallin rouge foncé, soluble dans l'eau bouillante et qui se reforme de nouveau, par le refroidissement, en longues aiguilles cramoisies, avec un reflet irisé verdâtre à la lumière réfléchie. Il est soluble dans l'alcool. Sa formule semble être $C_{14} H_9 Az O_4$ ou $C_{14} H_7 (Az H_2) O_4$.

Schutzenberger a aussi obtenu de la *purpurinamide* en chauffant, dans des tubes fermés, de la purpurine avec de l'ammoniaque, à la température de 100 degrés.

La purpurinamide, comme l'a montré Stenhouse, se dissout

parfaitement dans l'acide nitrique d'une densité de 1.5, à la température de 100° et cette solution donne par le refroidissement de magnifiques cristaux écarlates, qui ressemblent un peu, comme aspect, à du chromate d'argent, mais avec une couleur plus brillante. Ils sont insolubles dans l'eau, l'éther et le bisulfure de carbone, mais légèrement solubles dans l'alcool.

On n'a encore obtenu aucun composé cristallin par l'action du brome sur la purpurine.

En étudiant l'hydrure d'alizarine, Bolley a remarqué que la purpurine éprouve un changement semblable à celui de l'alizarine, c'est-à-dire que la solution alcaline rouge de purpurine passe à l'orangé et finalement au jaune brun, quand on la traite par les agents de réduction. En opérant avec autant de soin que dans le cas de l'alizarine. pour empêcher l'absorption de l'oxygène de l'air, il a obtenu un précipité floconneux qui se sublime facilement en longues aiguilles jaune d'or. La sublimation ne semble modifier en rien la composition de ce corps. La formule que lui attribue Bolley est $C_{20}H_{16}O_5$ (?), tandis qu'il donne à la pour purpurine composition $C_{20}H_{12}O_7$ (?). Cet hydrure se dissout sans peine dans l'alcool et l'éther, mais moins aisément dans l'eau ou la benzine. Ces dissolutions se conservent très-bien à l'air, mais la dissolution alcaline absorbe peu à peu l'oxygène et prend une couleur rouge. L'hydrure de purpurine est également soluble dans une solution d'alun.

Bolley a remarqué que la purpurine chauffée dans des tubes fermés, à une température de 205°, forme une masse charbonneuse, dont l'eau extrait de l'alizarine. Cette conversion peut aussi s'effectuer en chauffant à la même température la purpurine avec de l'eau dans des tubes fermés. Sous l'influence de cette température élevée, la purpurine perd de l'oxygène et se convertit en alizarine. Rosenstiehl (1), au contraire, a trouvé que la purpurine *pure* ne donne pas d'alizarine dans ces con-

(1) *Comptes-rendus* vol. LXXIX, p. 680.

ditions, et il attribue la transformation indiquée par Bolley à l'emploi d'une purpurine impure.

Le professeur Stokes, de Cambridge, a imaginé une méthode fort élégante pour découvrir et distinguer les traces les plus minimes de ces principes colorants. Elle repose sur l'observation du spectre d'absorption des différentes solutions de ces substances. Voici une description concise de ce procédé si pratique, insérée comme appendice à la suite du mémoire de Schunck sur la garance, dans le *Journal de la Société chimique de Londres* (1).

Les propriétés optiques de la purpurine sont excessivement caractéristiques ; celles de l'alizarine ne le sont pas moins ; elles consistent principalement dans le mode d'absorption de la lumière par ces substances en dissolution et dans la fluorescence prononcée que présentent parfois les solutions. Ces propriétés constituent des caractères d'une valeur toute spéciale, parce qu'ils sont indépendants du degré de pureté des échantillons soumis à l'expérience, et qu'ils n'exigent d'autre appareil qu'un tube à essai, une fente pratiquée dans un volet et un petit prisme, instrument que tous les chimistes devraient avoir entre les mains (2).

Solution alcaline de purpurine. — En faisant dissoudre de la purpurine dans une solution de carbonate de potasse ou de soude (la purpurine est facilement décomposée par les alcalis caustiques), la solution qu'on obtient absorbe fortement la partie verte du spectre.

Ici, comme dans tous les cas semblables, il faut avoir soin d'employer une quantité assez faible de matière ou d'étendre suffisamment la dissolution, ou encore de la regarder sous une

---

(1) Vol. XII, p. 219.

(2) Il est cependant préférable d'observer les bandes d'absorption au moyen du spectroscope, ce qui n'offre aucune difficulté, aujourd'hui que cet instrument est dans toutes les mains.

épaisseur suffisamment faible; autrement il y a absorption d'une large bande du spectre, et les caractères particuliers de la substance, dépendant de la manière dont elle absorbe la lumière, ne sont plus aisément perceptibles; si la solution est contenue dans un vase cunéiforme, l'effet des différentes épaisseurs se voit d'un simple coup d'œil; mais un simple tube fait parfaitement l'affaire, si l'essai porte successivement sur plusieurs solutions à différents degrés. En regardant avec un prisme la lumière transmise à travers une solution alcaline de purpurine de force convenable, on aperçoit deux bandes noires d'absorption, très-remarquables, vers la partie verte du spectre, et qui comprennent entre elles une bande brillante verte. Cette bande, bien que très-affaiblie comparativement à la même portion du spectre non absorbé, paraît brillante à côté des deux raies sombres qui, dans une dissolution suffisamment concentrée semblent tout à fait noires. La position relative des bandes obscures, par rapport aux lignes fixes principales du spectre est représentée dans la figure ci-dessous :

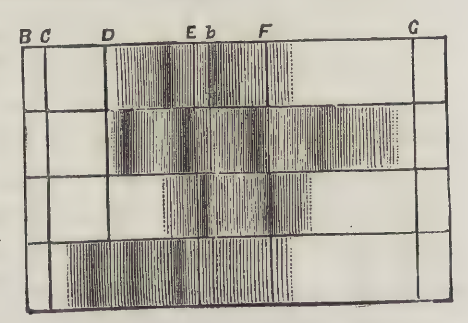


Fig. 1. — Solution de purpurine dans le carbonate de soude ou de potasse ou dans une solution d'alun.

Fig. 2. — Solution de purpurine dans le sulfure de carbone.

Fig. 3. — Solution de purpurine dans l'éther.

Fig. 4. — Solution alcaline d'alizarine.

Solution alunée de purpurine. — Cette solution présente le même mode particulier d'absorption, et peut remplir le même but. Mais elle possède en outre la propriété d'être éminemment fluorescente, propriété que ne possède pas la solution alcaline. La lumière de fluorescence est jaune; la solution paraît orangée, lorsqu'elle est vue par transparence. La différence entre les solutions alcalines et la liqueur alunée, sous le rapport de la fluorescence, ne dépend pas de l'acidité de la liqueur,

mais de la présence de l'alumine. On peut obtenir une solution présentant les mêmes propriétés que la liqueur alunée, en ajoutant à la solution de purpurine dans le carbonate de soude, une solution d'alun contenant assez d'acide tartrique pour empêcher la précipitation au moment du mélange avec le carbonate de soude. Cette réaction est très-sensible dans une chambre noire, lorsque l'on suit le procédé décrit dans les Transactions philosophiques de 1853, p. 385, et que l'on emploie une solution de nitrate de cuivre et un verre rouge (Cu_2O.). Il y a encore, outre l'alumine, d'autres oxydes incolores qui produisent de même la fluorescence bien qu'à un degré moindre.

Solution dans le bisulfure de carbone. — Cette solution donne un spectre très-caractéristique présentant quatre raies d'absorption, dont la première est plus étroite que les autres et la quatrième infiniment peu visible, à peine distincte de l'absorption générale qui se trouve dans cette partie du spectre. La seconde et la troisième raies sont les plus nettes de la série.

Solution dans l'éther. — Celle-ci fournit un spectre caractérisé par deux raies d'absorption. La solution est fluorescente, mais pas assez pour que l'on puisse observer cette propriété sans l'aide d'appareils spéciaux. Nous pourrions encore mentionner le spectre des solutions de purpurine dans d'autres dissolvants, mais les exemples que nous venons de donner sont plus que suffisants. Au point de vue optique, la purpurine est remarquable par la similitude des caractères généraux et la diversité des caractères secondaires de ses diverses solutions.

Solution alcaline d'alizarine. — Les dissolutions d'alizarine dans la potasse ou la soude caustique, le carbonate de potasse ou de soude et dans l'ammoniaque, sont caractérisées dans l'analyse spectrale par une raie d'absorption dans le jaune et une autre plus étroite entre le rouge et l'orangé. Il y en a une troisième très-sensible, en E, mais elle est presque perdue dans l'obscurité générale de cette partie du spectre.

Autres solutions. — La solution d'alizarine dans l'éther ou le bisulfure de carbone n'offre rien de particulier. Il y a une ab-

sorption générale des parties les plus réfrangibles du spectre, mais elle ne présente aucune de ces alternations de transparence et d'opacité qui caractérisent la purpurine. L'alizarine est à peine soluble dans une solution d'alun ; quant à la dissolution rouge formée d'un mélange d'alizarine et de vérantine, et que mentionne le Dr Schunck à la page 451 des *Transactions philosophiques* de 1851, l'absence de raies d'absorption suffisamment nettes et le défaut de fluorescence, montrent immédiatement, et indépendamment l'une de l'autre, qu'elle diffère de la purpurine.

Recherche optique de la purpurine et de l'alizarine. — Les caractères optiques de ces substances sont si marqués, que nous ne connaissons aucune matière avec laquelle on puisse les confondre, même en nous restreignant à l'une quelconque des solutions présentant des spectres particuliers. Ces propriétés permettent donc de découvrir, en aussi petites quantités que ce soit, (et pour la purpurine il suffit de la moindre trace), l'une ou l'autre de ces substances au milieu d'une quantité de matière étrangère. Il convient, dans le cas de la purpurine, d'employer une solution alunée, parce que les impuretés qu'il peut y avoir, n'absorbent pas avec ce dissolvant la partie du spectre dans laquelle se trouvent les raies. De cette manière nous avons pu, quoique en opérant sur une très-faible quantité de racines, découvrir la purpurine dans plus de vingt espèces de la famille des *Rubiacées,* examinées à ce point de vue, et comprenant les genres *Rubia*, *Asperula*, *Gallium*, *Crucianella* et *Sherardia*. La recherche de l'alizarine au moyen des caractères qui distinguent sa dissolution alcaline est beaucoup moins facile, parce que la majeure partie des impuretés qu'on y rencontre, absorbent la partie du spectre dans laquelle se trouvent toutes les raies d'absorption, sauf la moins réfrangible ; et comme cette raie n'est pas celle qui correspond à l'absorption la plus intense, il faut agir avec une plus grande quantité de matière si l'on veut que la raie soit visible.

CHAPITRE III

GARANCE *(Suite)*.

Nous avons décrit, dans le chapitre précédent, les principes colorants contenus dans les racines de garance, ainsi que les différents composés qui en ont été extraits par les chimistes. Nous nous sommes aussi étendu sur la préparation de l'alizarine artificielle, le plus important des produits que nous venons de décrire. Il nous reste à traiter brièvement des procédés de teinture au moyen de la garance et en particulier de la teinture en rouge turc ou rouge d'Andrinople, et à décrire la fabrication des principaux produits commerciaux dont la garance forme la base, tels que la garancine, la pincoffine, la fleur de garance et les extraits de garance. Nous passerons ensuite en revue les différents procédés employés pour la préparation industrielle de l'alizarine et de la purpurine et nous indiquerons en terminant les diverses méthodes qui servent à l'essai des garances et des garancines.

La garance est principalement employée pour teindre les tissus de coton en rouge de différentes nuances. La plus belle des teintes ainsi obtenues est sans contredit celle qui porte le nom de *rouge turc* ou *rouge d'Andrinople* et qui est en même temps une des couleurs les plus durables que l'on connaisse. Selon toute probabilité, les procédés de la teinture en rouge turc nous viennent de l'Inde. Ces procédés ont en effet, pour base un traitement préalable du tissu par une huile ou une matière grasse, et, au dire des voyageurs, les habitants de l'Inde ont, depuis un temps immémorial, l'habitude de plonger les tissus qu'ils veulent teindre dans des liquides, tels que le lait, qui contiennent des matières grasses. Ce mode de procéder s'est répandu peu à peu dans d'autres parties de l'Asie, puis dans

le Levant, où il subit d'importantes modifications, mais ce ne fut que vers le milieu du siècle dernier qu'il fut introduit en France. En 1747, MM. Fesquet, Gondard et D'Haristoy amenèrent dans ce pays un certain nombre de teinturiers Turcs et fondèrent deux établissements, l'un à Darnétal près de Rouen, l'autre à Aubenas dans le Languedoc. Neuf mois plus tard, un nommé Flachat, après un long séjour en Turquie, revint également en France accompagné d'ouvriers, avec l'aide desquels il fonda à Saint-Chamond, près de Lyon, un troisième établissement de teinture en rouge d'Andrinople. Ce nom avait été donné à la nouvelle couleur en raison de la célébrité qu'avaient alors les étoffes rouges venant de la ville d'Andrinople.

Mais comme ces étrangers ne purent tenir longtemps leurs procédés secrets, ils eurent bientôt de nombreux imitateurs, et en 1765, le gouvernement Français convaincu de la valeur et de l'importance de la nouvelle méthode de teinture, en publia les détails. De nombreux établissements se formèrent alors en divers points de la France, mais il paraît que pendant un certain nombre d'années, ceux des environs de Rouen furent les seuls qui réussirent. Ce ne fut que peu à peu que la teinture en rouge turc s'introduisit en Alsace, en Suisse, en Grande-Bretagne et dans différentes parties de l'Allemagne. Tout d'abord on teignait le coton en écheveaux; en 1810 seulement, MM. Kœchlin de Mulhouse, et M. L. Weber eurent l'idée de teindre directement les tissus en rouge d'Andrinople.

D'après feu le Dr Thomson de Glasgow, et d'autres autorités, ce fut un industriel du nom de Papillon qui, il y a environ 90 ans, fonda en Grande-Bretagne, à Glasgow même, le premier établissement de teinture en rouge turc. Cependant M. Baines, dans son *History of the Cotton Manufacture*, cite un mémoire sur la teinture, lu en 1786 par M. Thomas Henry devant la Société littéraire et philosophique de Manchester, et d'après lequel ce serait un autre Français, M. Borelle, qui aurait introduit à Manchester la teinture en rouge turc, probablement quelques années avant la fondation de l'établissement de Glasgow.

Il paraît même qu'il reçut du gouvernement anglais une prime pour révéler ses procédés. C'est de même que, quelque temps après, les Commissaires pour les manufactures en Ecosse payèrent à M. Papillon une certaine somme pour qu'il communiquât son mode d'opérer; ce fut ce dernier dont la méthode obtint le plus de succès. C'est en 1783 que M. David Dale et M. George Macintosh (père de feu M. Charles Macintosh, l'inventeur des waterproofs), engagèrent M. Papillon, alors teinturier à Rouen, à venir se fixer à Glasgow et c'est alors qu'il fonda et dirigea, de concert avec M. Macintosh, la célèbre maison qui appartient aujourd'hui à MM. Monteith et Cie. En 1803 expirait la période de temps pendant laquelle, selon le traité passé avec les commissaires dont nous avons parlé plus haut, les procédés de M. Papillon devaient rester secrets et ils furent alors rendus publics. Depuis cette époque, la teinture en rouge turc a été pratiquée sur une très-grande échelle à Glasgow ainsi que dans le Lancashire (1).

Il existe aujourd'hui plusieurs procédés de teinture en rouge turc, mais les opérations qu'ils nécessitent sont si nombreuses et le succès de ces dernières dépend de détails si minutieux, qu'il est impossible, dans un ouvrage comme celui-ci, de décrire toutes les conditions nécessaires à la production de couleurs comme celles que livrent au commerce MM. Steiner et Cie et quelques autres maisons de Manchester et de Glasgow. Voici cependant la marche générale du procédé :

On opère d'ordinaire sur environ 500 kilog. de calicot et on les maintient pendant un jour ou deux dans l'eau tiède pour enlever, soit par dissolution, soit par fermentation, la majeure partie de l'apprêt employé dans le tissage pour donner de la

---

(1) Pour plus de détails sur ce qui concerne le rouge turc, nous renvoyons le lecteur à un travail très-approfondi de M. Chateau, publié dans le *Moniteur scientifique* (janvier 1876), sous ce titre : *Étude historique et chimique pour servir à l'histoire de la fabrication du rouge turc et à la théorie de cette teinture.*

(*Traducteur.*)

raideur à la chaîne. On abrége beaucoup cette opération en additionnant l'eau tiède d'une petite quantité de solution de malt pour faciliter la transformation de l'amidon en glucose. On passe ensuite les pièces en solution bouillante de carbonate de soude d'une densité de 1,01, puis on les foularde dans un mélange de 290 kilog. d'huile d'olive *tournante* avec 675 litres d'eau tenant en dissolution 5 kilog. de carbonate de soude et de potasse mélangés. A ce mélange quelques teinturiers ajoutent une certaine quantité de crottin de mouton ou de fiente de vache, dans la conviction que la matière mucilagineuse azotée, nommée par Morin *bubuline*, contribue à la fixation des acides gras sur le tissu. Les pièces sont alors exposées à l'air jusqu'à ce qu'elles paraissent sèches au toucher, puis on les place dans une étuve chauffée à 60° Cent. Au bout de douze heures, on les foularde de nouveau deux ou trois fois, suivant l'intensité de coloration que l'on veut obtenir, puis on les maintient pendant vingt-quatre heures en bain de carbonate de soude pour enlever les acides gras qui n'ont pas été fixés sur la fibre. Le liquide obtenu, par expression, de ces pièces ainsi dégraissées est connu sous le nom de *vieux bain blanc*, on l'emploie avec avantage à l'huilage de nouvelles pièces.

On procède alors au *mordançage* : on rince les pièces avec soin et on les passe, à une température de 65°, dans un bain composé de 135 litres d'eau, 5 kilog. de sumac ou de noix de galle en poudre et 8 kilog. d'alun. On les étend pendant deux jours dans une étuve dont la température est maintenue à 60° c., puis on les passe en bain de craie chaud. On lave ensuite parfaitement les pièces et elles sont prêtes à être teintes.

Autrefois on se servait exclusivement pour cette teinture de garance, mais aujourd'hui on n'emploie plus guère que de la garancine ou de l'alizarine artificielle.

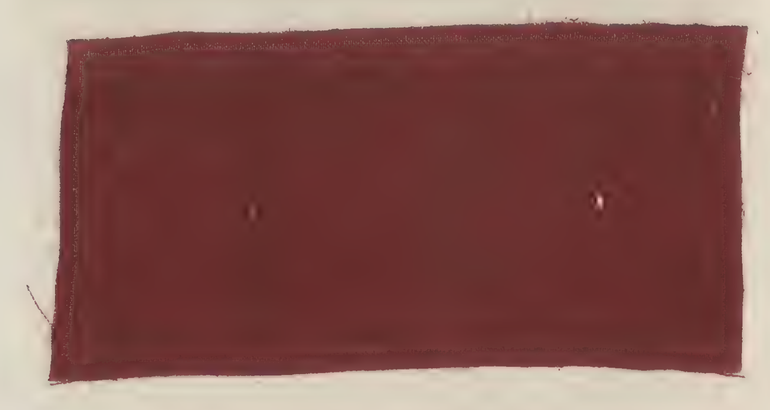
La teinture se fait en introduisant 10 pièces dans une chaudière contenant de 1300 à 1800 litres d'eau; on ajoute par pièce 8 à 10 kil. de garance ou 1,5 à 2,5 kilog. de garancine et on chauffe à la vapeur de manière à élever la température en une

heure et demie à 80° c. ; on porte alors rapidement à l'ébullition et on maintient cette température pendant une heure. On fait dégorger dans une machine disposée à cet effet, on passe une seconde fois en mordant, puis en bain de craie, on lave et on teint de nouveau. Le rouge ainsi obtenu est foncé et terne ainsi que le montre l'échantillon ci-contre :



ROUGE TURC SORTANT DU BAIN DE TEINTURE.

Pour donner du brillant à la couleur, on la soumet à trois avivages successifs, qui se font dans des chaudières fermées remplies de liquide aux deux tiers. Pour le premier avivage, l'eau contient 3 kil. de savon et 750 gr. de carbonate de potasse et l'on maintient l'ébullition pendant huit heures.



ROUGE TURC APRÈS LE PREMIER AVIVAGE.

On lave et l'on avive de nouveau, toujours à l'ébullition, mais cette fois, en composant le bain avec 3 kilog. de savon et 210 gr. de sel d'étain, on répète deux fois cette opération, on expose les pièces à l'air pendant quelque temps, puis on les passe en bain de son chaud, on les lave et on les sèche.



ROUGE TURC FINI.

Les échantillons qui précèdent sont dus à l'obligeance de MM. Steiner et Cie de Church, près Accrington.

On opère de même pour obtenir le rouge turc sur écheveaux. On a obtenu également dans ces dernières années de très-beaux violets sur écheveaux en suivant le procédé que nous venons de décrire, avec cette modification qu'après l'huilage, on passe en bain de nitro-sulfate de fer.

Plusieurs chimistes, parmi lesquels on peut citer Persoz, Schutzenberger, Kœchlin et Jenny, ont essayé de donner une explication rationnelle des opérations de la teinture en rouge turc et de découvrir pourquoi les couleurs que donne ce procédé sont plus vives et meilleur teint que celles produites par les autres modes de teinture, mais ils ne sont pas arrivés à rendre complétement compte de ce phénomène. Ce qu'il y a de certain c'est que l'emploi des matières grasses est indispensable et que

l'huile dont on se sert doit être dans un état tel qu'elle soit susceptible de former une émulsion avec la solution de carbonate de soude. Dans ces conditions, l'huile prend le nom d'*huile tournante*. Les huiles d'olive douces ne s'émulsionnent pas et ne peuvent pas par conséquent être employées dans la teinture en rouge turc; les huiles communes de Gallipoli donnent au contraire de bons résultats.

Un certain nombre de chimistes et de manufacturiers pensent que, pour être tournante, l'huile doit avoir éprouvé une certaine oxydation et plusieurs brevets ont été pris dans le but d'effectuer cette oxydation, mais il est douteux que l'huile traitée de cette façon ait pu être substituée avantageusement à l'huile rance de Gallipoli.

Il est probable que la véritable explication de cette propriété des huiles est celle qui a été donnée en 1836 par Pelouze. Cet éminent chimiste découvrit que les matières grasses contenues dans une graine ou une baie peuvent se conserver sans altération pendant un temps presque indéfini pourvu que la graine reste entière. Si au contraire on broie cette graine, la matière huileuse, se trouvant en contact avec un ferment particulier existant dans certaines parties de la graine, est dédoublée par l'action de ce ferment en glycérine et en acides gras. Il démontra que dans le cas des olives, cette réaction se produit quelques heures après qu'elles ont été broyées et que la proportion d'acides gras libres augmente notablement avec le temps.

Les premières qualités d'huile d'olive sont obtenues en exprimant les baies, d'abord à la température ordinaire, puis entre des plaques chauffées. De cette façon l'huile se trouve de suite séparée de son ferment. A Gallipoli et dans le pays environnant, au contraire les olives, aussitôt recueillies, sont mises en tas et abandonnées à la fermentation. On obtient ainsi une plus grande quantité d'huile, mais elle est de qualité inférieure, grâce à la décomposition partielle qu'elle a éprouvée.

L'exactitude de ces vues est confirmée par ce fait que M. Steiner a obtenu de très-beau rouge turc en substituant à

l'huile tournante, à la suggestion de Pelouze, l'acide oléique provenant de la fabrication des bougies stéariques.

C'est donc par les acides gras libres qu'elles contiennent que les huiles tournantes agissent dans la teinture, mais il reste à déterminer quelle est l'action de ces acides eux-mêmes.

Il est certain que l'on fait encore aujourd'hui de grands progrès dans la production du rouge turc, particulièrement en réduisant le temps nécessaire aux opérations. A l'exposition de 1867, M. Cordier, de Bapeaume, a démontré au jury de la façon la plus satisfaisante que l'on peut en cinq jours obtenir sur écheveaux un rouge d'Andrinople de première qualité.

On substitue maintenant fort souvent l'alizarine artificielle à la garancine dans la teinture en rouge turc. Suivant M. Armand Müller, on peut obtenir par impression directe à l'alizarine artificielle un rouge présentant la couleur et la pureté du rouge d'Andrinople ; voici comment on opère :

On se sert d'alizarine artificielle en pâte, contenant 25 °/₀ de matière sèche ; on la dissout dans de l'alcool bouillant, dans la proportion de 1 partie d'alizarine pour 5 d'alcool et on mêle immédiatement cette solution avec une solution concentrée de chlorure d'aluminium, contenant un poids de ce chlorure pur égal au tiers du poids de la matière colorante employée. On épaissit le liquide avec un peu de gomme adragante et on y ajoute, par chaque demi-litre, 30 centimètres cubes d'un mélange de 5 parties d'huile d'olive de première qualité avec 1 partie d'acide sulfurique et 15 parties d'alcool. La solution ainsi obtenue doit être aussi fluide que possible, tout en présentant assez de viscosité pour résister à la capillarité du tissu. Avant d'appliquer cette couleur sur le calicot, on imprègne celui-ci d'une solution d'acétate d'alumine à 8° Baumé, on le fait sécher et, après une exposition de deux jours à la chambre chaude, on le passe en bain de savon contenant par litre 30 gr. de savon de Marseille; ensuite on le lave bien et on le fait sécher une dernière fois.

On imprime alors ce tissu avec la composition dont nous

venons de décrire la préparation et on l'expose, à une pression assez élevée, à l'action de vapeur d'eau fortement ammoniacale; on le passe ensuite en bain de savon faible, on le lave dans un courant d'eau et on le soumet successivement aux traitements suivants :

1° Passage en bain d'acide nitrique froid (3 centimètres cubes d'acide par litre d'eau);

2° Lavage à l'eau courante ;

3° Passage en bain d'acide nitrique froid (5 centimètres cubes d'acide par litre d'eau);

4° Passage en solution d'étain à 32° c. (1/2 gramme de sel d'étain par litre d'eau);

5° Lavage à l'eau courante;

6° Passage en bain de javelle froid (15 centimètres cubes d'eau de javelle à 8° Baumé par litre d'eau);

7° Lavage complet.

La couleur est alors complétement développée et résiste aussi bien que le rouge turc ordinaire à l'influence de la lumière, de l'air et du savon.

Dans la préparation du chlorure d'aluminium (par la réaction du chlorure de barium sur le sulfate d'alumine), il est absolument nécessaire d'éviter un excès de sel barytique.

L'impression des couleurs de garance sur les toiles de coton était connue de temps immémorial en Egypte et dans le Levant et l'on trouve, ainsi que nous l'avons déjà signalé plus haut, sur les étoffes qui enveloppent les momies, des dessins rouges et violets produits par la combinaison des principes colorants de la garance avec les mordants de fer et d'alumine. En Perse et dans l'Inde, l'art de l'imprimeur sur calicot a atteint un certain degré de perfection et pendant longtemps, on importa de ces pays en Europe des étoffes imprimées appelées *indienne* et *perse*, noms qui, comme on le sait, ont été conservés. En Angleterre ces étoffes étaient connues sous le nom de *chintz*, mais leur importation dans ce pays ne dura que jusqu'au commencement du XVIIIe siècle. En 1700 en effet, ces tissus furent frappés d'un

impôt très-lourd et en 1720 leur importation fut entièrement prohibée. En 1774 tous les calicots imprimés, et ceux de fabrication anglaise aussi bien que ceux de provenance étrangère, furent frappés d'un droit de 3 deniers 1/2 ($0^{fr},42$) par yard carré (0,835 m. car.) et ce ne fut qu'en 1831 que cet impôt fut aboli. Depuis cette époque, cette industrie s'est singulièrement développée à la suite d'importantes découvertes chimiques et de nombreux perfectionnements dans l'outillage.

Avant de décrire les procédés d'impression, nous allons dire quelques mots des mordants employés. Il va sans dire que l'on varie l'intensité de la couleur obtenue, en faisant varier la proportion de mordant déposée sur le tissu.

Pour les noirs, les violets et les lilas, on se sert d'un acétate de fer impur préparé en dissolvant du fer rouillé dans de l'acide pyroligneux.

Pour les rouges et les roses, on emploie un sulfo-acétate d'alumine obtenu en mélangeant du sulfate d'alumine avec de l'acétate de chaux impur. Si on employait une quantité suffisante d'acétate de chaux, il se produirait dans cette réaction du sulfate de chaux et de l'acétate d'alumine, mais on prend les sels en proportions telles que les deux tiers seulement de l'acide sulfurique combiné à l'alumine se trouvent remplacés par de l'acide acétique; l'expérience a montré en effet que le composé mixte ainsi obtenu donne de meilleurs résultats que l'acétate d'alumine pur. La préparation de ce mordant se fait en mêlant une solution contenant 196 parties de sulfate d'alumine avec une autre renfermant 136 parties d'acétate de chaux. Dans la pratique, il est nécessaire d'augmenter un peu la proportion d'acétate parce qu'il est généralement moins pur que le sulfate d'alumine.

Pour les puces, on mêle le mordant rouge avec le mordant noir en proportions variables, suivant la teinte que l'on veut obtenir.

On épaissit les mordants avec de l'amidon qui a été chauffé à 250°; cette opération l'a rendu soluble en le convertissant en

dextrine, substance qui présente des propriétés analogues à celles de la gomme arabique.

Voici quelques formules qui donneront une idée des proportions employées (1) :

Mordant pour violet clair.

Pyrolignite de fer à 1° B.	$4^{lit}.5$
Mixture pour violet.	13 .5
Eau.	13 .5
Farine grillée.	8^{kil}.

Filtrer.

Mordant pour violet foncé.

Pyrolignite de fer à 2° B.	$31^{lit}.5$
Mixture pour violet	3 .4
Farine.	$1^{kil}.350$

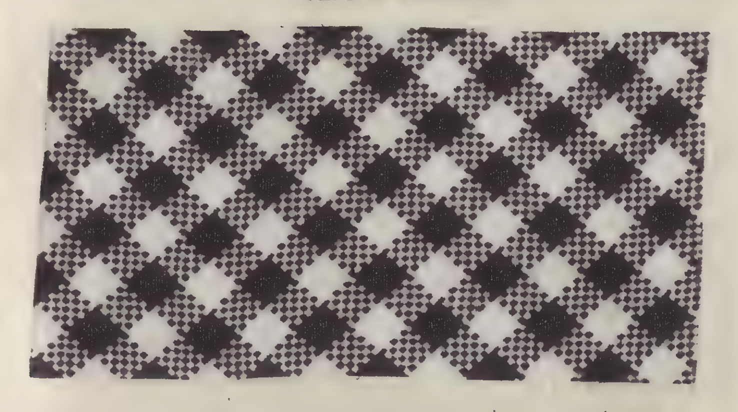
Faire bouillir et filtrer.

La *mixture pour violet* contient les ingrédients suivants :

1° Acide pyroligneux.	450^{lit}.
Prussiate de potasse (que l'on dissout dans l'acide).	4^{kil}.
Bouillie de sulfate de plomb (obtenue en précipitant par l'acide sulfurique une solution d'acétate de plomb et laissant déposer).	9^{lit}.
2° Carbonate de soude.	$22^{kil}.650$
Acide arsénieux.	$22^{kil}.650$
Eau.	36^{lit}.

Quand cette dernière solution est faite, on l'ajoute à la première composition et on mélange intimement, puis on additionne le tout des $13^{lit}.5$ d'acide chlorhydrique et de 90 kilog. de sel marin. On mêle bien et on conserve pour l'usage.

(1) Ces formules, ainsi que celles qui suivent, sont celles généralement employés en Angleterre, elles ont été communiquées à l'auteur par un des premiers fabricants d'Indiennes, de Manchester. (*Traducteur.*)



VIOLET DE GARANCE.

Mordant pour rouge clair.

Acétate d'alumine à 2° 1/2 B.	$4^{lit}.5$
Décoction de quercitron à 9° B.	1/7 .
Acide pyroligneux.	1/7 .
Leiocomme.	$1^{kil}.360$

Faire bouillir et filtrer.

Mordant pour rouge foncé.

Acétate d'alumine à 9° B.	$4^{lit}.5$
Décoction de bois rouge à 9° B.	1/7 .
Farine.	680^{gr}.

Faire bouillir et filtrer.



ROUGE ET ROSE DE GARANCE.

Mordant pour puce clair.

Acétate d'alumine à 6° B.	9lit.
Pyrolignite de fer à 16° B.	1/7 .
Décoction de campêche à 9° B.	1/4 .
Farine.	2kil.250

Faire bouillir et filtrer.

Mordant pour puce foncé.

Acétate d'alumine à 6° B.	9lit.
Pyrolignite de fer à 16° B..	2 .25
Décoction de campêche à 9° B	1/4 .
Farine.	2kil.250

Faire bouillir et filtrer.

Mordant pour noir.

Pyrolignite de fer à 16° B.	4lit.5
Esprit de bois.	2 .25
Eau.	11 .25
Décoction de campêche à 9° B.	1/2 .
Farine..	3kil.

Faire bouillir et filtrer.

Pour appliquer ces mordants, on les place dans une auge dans laquelle plonge un rouleau de cuivre sur lequel est gravé en creux le dessin que l'on veut imprimer. Ce rouleau est animé d'un mouvement de rotation autour de son axe et, aussitôt qu'une portion de sa surface sort du mordant, l'excès de ce dernier est enlevé par une lame d'acier, de bronze ou de maillechort qui ne laisse de mordant que dans les creux du dessin. Ces parties ainsi nettoyées se trouvent alors en contact avec le tissu à imprimer, contre lequel elles sont pressées par un autre rouleau, de sorte que le mordant se trouve fixé sur leur surface. La figure suivante représente le genre de machine employé à cet usage.

Par une ingénieuse disposition, on peut avoir sur une même machine plusieurs rouleaux (on a été jusqu'à vingt), de sorte qu'une pièce de calicot peut recevoir successivement des mor-

dants de différente couleur et de différente intensité et donner ensuite au bain de teinture les couleurs et les nuances les plus

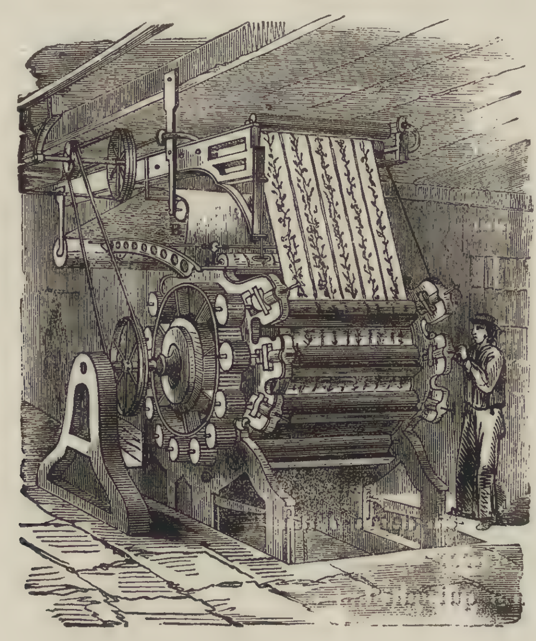


Fig. 1.

variées. L'échantillon suivant, dû à l'obligeance de MM. Walter Crum et Cie de Manchester, en donnera un exemple.



EFFET PRODUIT PAR UNE MACHINE A SIX ROULEAUX.

Les pièces sont ensuite passées sur des cylindres chauffés à la vapeur pour sécher le mordant et soumises à une opération qui a pour but de fixer le mordant sur le tissu. Cette opération consistait autrefois à étendre les pièces pendant trois ou quatre jours dans la chambre chaude. L'acétate d'alumine perdait alors une partie et le mordant de fer la presque totalité de son acide acétique. Il y a quelques années M. John Thom a imaginé un procédé permettant d'effectuer cette décomposition en vingt minutes; il fait passer le tissu mordancé sur des rouleaux, dans une machine renfermée dans une chambre d'environ 6 mètres de long et dans laquelle on injecte de l'air et de la vapeur d'eau. La température de cette chambre ne doit pas être inférieure à 38° C., ni supérieure à 42° et la quantité de vapeur injectée doit être telle que 45 mètres de calicot n'absorbent que 30 gr. d'humidité pendant les 20 minutes que dure l'opération. L'imprimeur peut s'assurer du degré d'humidité de la chambre au moyen d'un hygromètre.

L'opération qui suit la fixation du mordant a reçu le nom de *bousage*, parce qu'autrefois elle se faisait au moyen d'un mélange de *bouse* de vache et d'eau. Ce mélange est remplacé au-

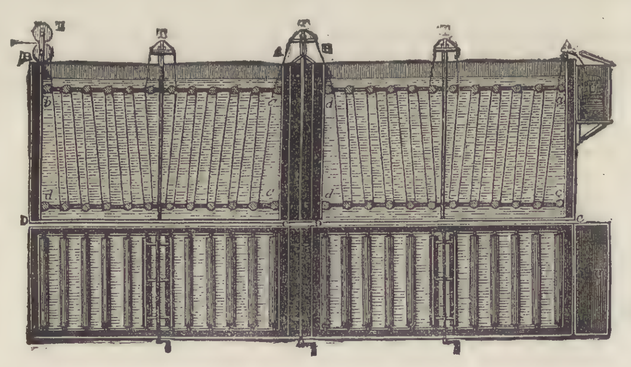


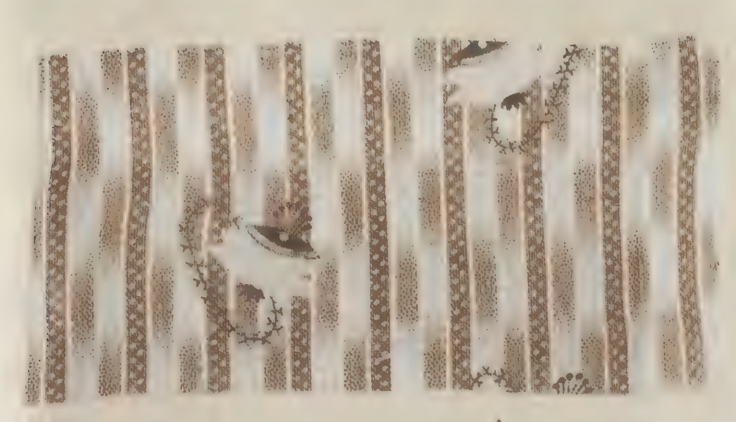
Fig. 2.

jourd'hui par un bain faible de silicate ou d'arséniate de soude, additionné d'un peu de chlorate de potasse. Ce bain est placé dans une cuve dans laquelle se trouvent 32 rouleaux disposés

en deux rangées, l'une *ab* (fig. 2) à la partie supérieure, l'autre *cd* à la partie inférieure de la cuve. On fait passer lentement le tissu en zigzag sur ces rouleaux et en ayant soin de maintenir la température à 60° c.

Le but de cette opération est, en premier lieu, de décomposer les sous-sels d'alumine et de fer en leur enlevant presque tout l'acide acétique qui n'a pas été chassé pendant la dessiccation du mordant; en second lieu, de dissoudre et d'enlever au tissu la majeure partie des substances employées comme épaississant et en troisième lieu, d'éliminer les parties du mordant qui ne sont pas combinées avec la fibre et qui pourraient s'étendre sur le tissu et souiller les portions non mordancées.

Après le bousage, on lave et on dégorge les pièces de la même façon que pour le blanchiment, afin d'enlever au tissu toutes les substances étrangères au mordant.



CALICOT MORDANCÉ POUR GARANÇAGE.

Une fois les pièces mordancées on les place sur le tourniquet de la cuve de teinture, en en mettant cinq ou six au-dessus de chacun des cinq ou six compartiments de cette cuve, de sorte que l'on peut en une seule opération teindre de vingt-cinq à trente-six pièces.

La cuve de teinture est construite de la manière suivante :

A (fig. 3 et 4) est une cuve en bois et en fer d'environ 1^m,80 de long sur 1^m,20 de large et de 1^m,20 à 1^m,50 de profondeur. Cette cuve contient les quantités de garance et d'eau nécessaires à la teinture, elle est surmontée d'un tourniquet B, dont l'axe est parallèle aux plus grands côtés de la cuve, et divisée suivant cette direction, au moyen de quatre cloisons *b, b, b, b* en cinq compartiments dans lesquels vient tomber le tissu en quittant le tourniquet. Ce dernier, qui est formé de six ou huit barres de bois, est muni à l'une des extrémités de son axe d'une poulie qu'une courroie met en relation avec une machine motrice quelconque. Dans les fabriques où l'on teint des tissus très-fins, tels que la mousseline, on le fait toujours tourner à la main au

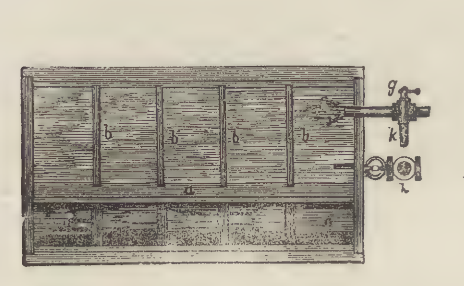


Fig. 3.

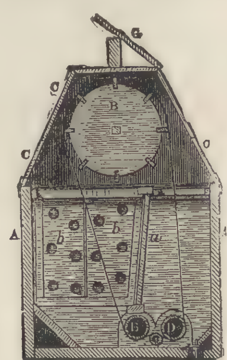


Fig. 4.

moyen d'une manivelle. La partie supérieure de la cuve est recouverte par des panneaux à charnière, *c, c, c, c,* que l'on peut ouvrir ou fermer à volonté. Les deux panneaux supérieurs s'ouvrent de bas en haut, les deux supérieurs de haut en bas; D et E sont des rouleaux de cuivre creux sur lesquels passent les étoffes à leur sortie des compartiments ; *f* est un tube, percé d'une quantité de trous servant à l'introduction de la vapeur ; cette dernière est amenée par un tuyau *h* en relation avec un générateur. Un robinet à vis permet de régler l'entrée de la vapeur par le tube *f*. L'eau nécessaire à l'opération est introduite dans la cuve par un autre tuyau que ferme le robinet *gk*.

La manœuvre de l'appareil est des plus simples : on place sur le tourniquet au-dessus de chaque compartiment le nombre voulu de pièces et après les avoir fait passer sous les rouleaux D et E, on en réunit les deux extrémités de manière à former autant de bandes sans fin qu'il y a de compartiments. On met alors le tourniquet en mouvement et les pièces entraînées par ce tourniquet et guidées par les rouleaux, se meuvent d'une façon régulière pendant toute la durée de l'opération de façon que toutes leurs parties subissent également l'action du bain de teinture.

Le but des compartiments est d'empêcher les pièces de s'entremêler, ce qui arrêterait leur mouvement de rotation et rendrait la teinture inégale.

On opère d'abord avec de l'eau froide et de 2^{kil},260 à 3^{kil},175 de garance par pièce, puis on monte la température en une heure et demie à 80°.

D'après les expériences de Schunck, ce chauffage progressif aurait pour résultat de donner à la xanthine de Kuhlmann le temps de se dédoubler en rubian et en chlorogénine et de permettre à l'érythrozyme de la garance de décomposer le ou les glucosides en sucre et en alizarine ou en purpurine. Si on élevait trop rapidement la température, l'érythrozyme se trouverait coagulé avant d'avoir eu le temps d'opérer complétement cette décomposition.

La chlorogénine, l'acide pectique, la rubiacine, la vérantine, la rubirétine, etc., ont une action très-nuisible sur les couleurs produites au moyen de la garance ; elles les affaiblissent et les assombrissent en même temps qu'elles donnent aux blancs une teinte sale. Pour obvier à cet inconvénient, on ajoute au bain une certaine quantité de craie. Ce corps paraît agir en formant avec les matières nuisibles des composés insolubles et permettant ainsi à l'alizarine de se combiner avec les mordants. Cette addition de craie n'est pas nécessaire lorsqu'on emploie de la garance d'Avignon parce que cette variété, ayant été cultivée sur un sol calcaire contient généralement une quantité suffi-

sante de chaux. Lorsqu'on se sert au contraire de garance du Levant ou d'Alsace l'addition de craie est toujours indispensable.

Le rôle de la craie dans cette opération est mis en évidence par ce fait que lorsqu'on en ajoute au bain une quantité convenable, les couleurs obtenues sont non-seulement plus vives, mais encore meilleur teint, tandis que si l'on emploie un excès de craie, on nuit à la beauté et à la solidité des couleurs. D'après une ancienne observation de Robiquet, confirmée récemment par des expériences de Schunck, l'intensité de la teinte produite par une quantité donnée d'alizarine est notablement affaiblie par l'addition d'une faible proportion de chaux; Schunck a démontré également que l'on nuit singulièrement à la beauté des teintes obtenues en ajoutant à l'alizarine, dans le bain de teinture, de la rubiacine ou toute autre matière colorante résineuse. Ces composés affaiblissent les teintes produites et leur donnent une nuance terne et désagréable : les rouges virent à l'orangé, les violets prennent un reflet rougeâtre, les noirs deviennent brunâtres et les blancs se colorent en jaune. Ces effets disparaissent complétement aussitôt que les matières colorantes nuisibles ont été saturées par la chaux.

D'un autre côté, Rosenthiel (1) affirme que l'alizarine parfaitement pure et dissoute dans de l'eau distillée ne donne à la teinture que de très-mauvais résultats et qu'il est absolument nécessaire, pour obtenir de belles teintes, que le bain contienne une certaine quantité de carbonate de chaux.

Nous avons dit, dans le chapitre précédent, que l'érythrozyme contient de la chaux et qu'il perd son activité quand cette chaux lui est enlevée et nous avons fait observer qu'il était par suite nécessaire d'ajouter de la craie au bain, afin d'empêcher les acides libres de la garance d'agir sur l'érythrozyme. L'emploi de la craie dans la teinture en garance est donc motivé par plusieurs raisons fort différentes les unes des autres.

Nous venons de passer rapidement en revue les diverses

---

(1) Comptes-rendus LXXIX, p. 680.

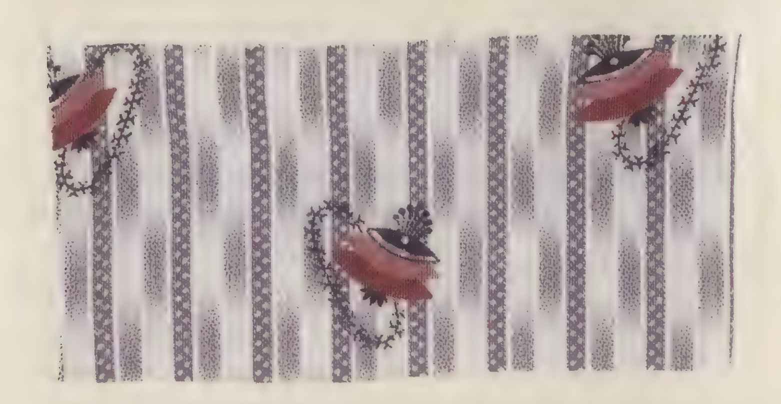
réactions qui se produisent pendant le temps que l'on met à porter à 80° la température du bain. Revenons maintenant à la description du procédé de teinture. Au moment où le bain est arrivé à 80°, on ouvre complétement les robinets de vapeur, de façon à porter la température aussi près que possible de 100°. Ainsi que le montre la table de solubilité de l'alizarine donnée plus haut, cette élévation de température a pour effet d'augmenter la quantité d'alizarine en solution et de faciliter ainsi sa combinaison avec le mordant. Lorsque la teinture est terminée, on enlève les pièces de la cuve et on les lave parfaitement dans une machine à laver.



GENRE GARANCÉ AU SORTIR DU BAIN DE TEINTURE.

L'opération suivante consiste en un passage au savon destiné à enlever l'excès de matière colorante et à éclaircir les blancs; les cuves employées à cet effet sont analogues à celles dont on se sert pour la teinture; on y introduit une solution de savon assez concentrée pour produire une mousse perceptible et on dispose les pièces sur le tourniquet, de la même manière que pour la teinture et en les maintenant constamment en mouvement, on maintient le bain à 80°. Après lavage, les pièces sont soumises à un second passage au savon. On lave alors de nou-

veau et on passe en bain d'hypochlorite de soude légèrement alcalin et additionné d'un peu de sulfate de zinc.



GENRE GARANCÉ AVIVÉ (1).

Il y a une vingtaine d'années, lorsque nous étions dans une fabrique d'indiennes, nous avons fait une série d'expériences dans le but d'arriver à diminuer l'énorme dépense résultant de l'emploi d'aussi grandes quantités de savon dans les opérations que nous venons de décrire; nous avons trouvé que les pièces garancées peuvent être, sans aucun inconvénient, plongées pendant des journées entières dans un bain *nettement alcalin* d'hypochlorite de soude; ce bain était préparé en faisant une solution neutre d'hypochlorite de soude et y ajoutant par litre 6 grammes de carbonate de soude cristallisé; cette dissolution élimine assez de chlorogénine et de matières résineuses pour que l'on puisse supprimer un des passages en savon.

Les difficultés que présente l'avivage des tissus garancés et les frais qu'entraîne cette opération ont attiré de bonne heure l'attention des hommes de science et des industriels et l'on a cherché depuis longtemps un procédé qui permît d'opérer plus

(1) Ces trois échantillons de genre garancé sont dus à l'obligeance de MM. Symonds, Cunliffe et Cie, de Manchester.

rapidement. Robiquet et Colin avaient découvert que le principe colorant de la garance n'était pas détruit par l'acide sulfurique et cette observation fut le point de départ de la solution du problème ; elle conduisit Schwartz à découvrir que la masse carbonacée de Robiquet pouvait être employée comme matière tinctoriale. MM. Lagier et Thomas perfectionnèrent cette découverte et, en 1839, livrèrent pour la première fois au commerce un produit qui est aujourd'hui universellement connu et employé sous le nom de *garancine.* On le prépare en général de la manière suivante : on traite de la garance par huit ou dix fois son poids d'eau et on laisse macérer pendant douze heures. On décante le liquide et on le met en réserve pour le traiter comme nous l'indiquerons plus loin en parlant de la *fleur de garance.* On introduit alors la garance lavée dans de grandes cuves en bois doublées de plomb et on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour former une pâte claire. On verse sur cette pâte de l'acide sulfurique dans la proportion de 35 kilog. d'acide pour 100 kilog. de garance employée. On chauffe ensuite à la vapeur pendant plusieurs heures (1), puis on ajoute un grand excès d'eau froide et on fait passer le mélange dans une cuve, munie d'un double-fond en laine, dans laquelle on lave méthodiquement la matière jusqu'à ce que l'eau qui passe présente une teinte légèrement rose ; cette coloration indique que tout l'acide est enlevé. Pour abréger l'opération quelques fabricants ajoutent du carbonate de soude aux dernières eaux de lavage et MM. Dollfus, Mieg et Cie ont proposé, dans le même but, l'emploi des vapeurs ammoniacales. Ils placent la garancine dans des auges, dans une chambre fermée, dans laquelle arrivent des vapeurs d'ammoniaque. D'après eux, leur *garancine modifiée* donne des teintes beaucoup plus riches et plus brillantes et produit surtout de très-beaux violets. Quand la garancine est complétement lavée, on la place dans des appareils à force centrifuge qui en enlèvent la majeure partie de l'eau, puis on la soumet à la

(1) Stenhouse a observé qu'il se forme pendant cette opération une grande quantité d'un produit appelé *furfurol.*

pression hydraulique. Les tourteaux ainsi obtenus sont desséchés à l'étuve, puis on les broie à la meule et enfin on tamise la poudre produite.

L'attention du gouvernement français ayant été appelée sur la façon dont les eaux des rivières des environs d'Avignon se trouvaient souillées par les eaux de lavage provenant des différentes manufactures de garancine, les fabricants de ce pays durent chercher un moyen de faire cesser cet état de choses qui mettait en danger la santé des habitants et causait de graves préjudices aux propriétaires.

M. Pernod, un des plus grands fabricants de garancine et de fleur de garance du département de Vaucluse, chercha la solution de ce problème et imagina un procédé qui non-seulement lui permit de neutraliser l'acide et d'éliminer la presque totalité des matières organiques en suspension dans les eaux de lavage, mais encore fut pour lui une source d'économie, car il reconnut que ces eaux contiennent une grande quantité d'acide oxalique. Dans son procédé, les eaux de lavage provenant du travail d'une journée se rendent dans un large réservoir et on ajoute au liquide un léger excès de chaux éteinte. Au bout de deux ou trois heures, la liqueur claire peut être considérée comme inoffensive et on la laisse couler dans la rivière. On fait passer le dépôt calcaire, au moyen de pompes, dans des réservoirs plus petits, on le mêle avec un léger excès d'acide sulfurique étendu et on abandonne le mélange pendant douze heures. On décante alors le liquide et on jette le précipité sur un filtre de laine. Ce précipité consiste en un mélange de sulfate et d'oxalate de chaux avec une petite quantité de matières colorantes, on le fait bouillir dans un vase en plomb avec un excès d'acide sulfurique étendu. Cet acide décompose l'oxalate de chaux en donnant naissance à du sulfate de chaux et à de l'acide oxalique qui se dissout dans la liqueur acide. On filtre cette liqueur encore chaude au travers d'un tissu de laine et en la laissant refroidir, on obtient une grande quantité de cristaux d'acide oxalique.

Cent parties de garance donnent de trente-quatre à trente-sept parties de garancine suivant l'espèce de garance employée. On se sert généralement d'alizaris du Levant pour préparer les premières qualités de garancine pour violets et lilas; les alizaris d'Avignon et de Naples servent à fabriquer les garancines pour roses et rouges et les alizaris de Hollande, celles pour rouges foncés et puces. Neuf millions de kilogrammes de garance sont employés annuellement, aux environs d'Avignon, à la manufacture de la garancine.

Le pouvoir tinctorial d'une bonne garancine est égal à quatre ou cinq fois celui de la garance qui a servi à la préparer. Il suit de là qu'abstraction faite de la plus grande pureté des couleurs produites par la garancine, on gagne de 70-85 °/₀ sur la garance originale. Cet accroissement de pouvoir tinctorial est dû à la complète décomposition du rubian et des autres glucosides que contient la garance, et peut-être aussi à la mise en liberté d'une certaine quantité de matières colorantes qui dans la racine étaient combinées à la chaux et à la magnésie.

Pour teindre en garancine, on n'emploie par pièce que 680 à 900 grammes de ce produit. L'opération de teinture se conduit de même que pour les genres garancés, avec cette seule différence que la température du bain ne doit jamais dépasser 85°.

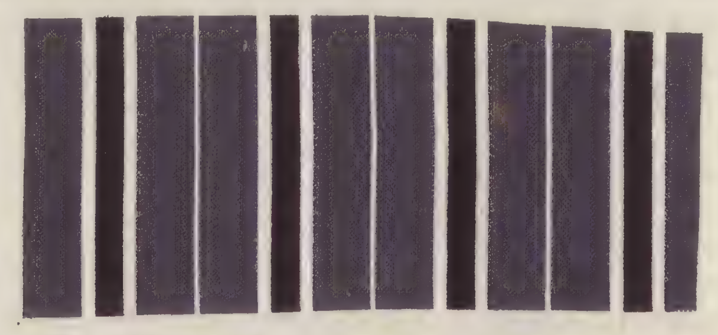
La garancine a sur la garance cet avantage que les tissus teints en garancine n'ont besoin, avant d'être apprêtés et calandrés, que d'un léger avivage au savon et d'un passage en bain faible et alcalin d'hypochlorite de soude, additionné d'un peu de sulfate de zinc. D'un autre côté les couleurs que donne la garancine ne sont pas aussi bon teint que celles obtenues avec la garance et ne résistent pas aussi bien à l'action de la lumière et du savon. En outre, à l'exception des violets, les couleurs de garancine sont beaucoup moins brillantes, et bien que l'addition d'une petite quantité de craie au bain de teinture tende, en neutralisant les traces d'acide que contient toujours la garancine commerciale, à améliorer les teintes produites, cependant les couleurs de garance ont toujours une supériorité

marquée. L'échantillon suivant de genre garancine nous a été obligeamment fourni par MM. Wood et Wright, de Manchester.



GENRE GARANCINE.

En 1852, MM. Schunck et Pincoff apportèrent un nouveau perfectionnement dans la préparation de la garancine et livrèrent au commerce un produit connu sous le nom *d'alizarine commerciale* ou de *pincoffine*. Le procédé qu'ils emploient pour préparer ce produit consiste à soumettre la garancine ordinaire à l'action de la vapeur à haute pression et à une température de 150°. Cette vapeur n'agit pas sur l'alizarine contenue dans la garancine, mais elle détruit la vérantine et la rubirétine. L'emploi de l'alizarine commerciale est surtout avantageux pour la production des violets, qui sont alors meilleur teint et plus brillants que ceux obtenus avec la garancine ordinaire. Le tissu n'a pas non plus besoin d'être avivé.



TISSU TEINT A L'ALIZARINE COMMERCIALE.

Cet échantillon est dû à l'obligeance de M. S. Pincoff.

En 1843, M. Léonard Schwartz, de Mulhouse, prit un brevet qui lui conférait le droit de traiter les résidus de garance, provenant des bains de teinture, de la même façon que l'on traitait la garance pour la convertir en garancine. Il obtint ainsi un produit auquel il donna le nom de *garanceux*. Aujourd'hui son procédé est mis en pratique par tous les grands teinturiers en garance.

D'un autre côté, MM. Julian et Roquer ont imaginé une méthode qui leur permit de purifier, pour ainsi dire, la garance et de la transformer en un produit qu'ils appellent *fleur de garance* et dont on fabrique aujourd'hui en France plusieurs millions de tonnes par an. Non-seulement ce produit donne des couleurs plus brillantes que celles obtenues avec la garance, mais encore il ne souille pas les blancs et épargne à l'indienneur beaucoup de savon et de travail. Il présente aussi un autre grand avantage : c'est qu'il permet d'obtenir les teintes voulues avec des mordants environ quinze fois plus faibles qu'ils ne devraient l'être si l'on voulait avoir la même intensité avec la garance ordinaire. Cela est dû à ce que la fleur de garance ne contient plus de matières solubles et en particulier d'acides, tels que l'acide pectique, qui se dissolvent pendant l'opération de la teinture et enlèvent au tissu une forte proportion de mordant.

Pour préparer la fleur de garance, on mêle les alizaris réduits en poudre avec huit ou dix fois leur volume d'eau et on abandonne le mélange pendant douze ou quinze heures. Lorsque l'on se sert de garance d'Avignon et que la fleur de garance est destinée à la production des rouges et des roses, on ajoute à cette eau, pour cent parties de racines, une partie d'acide sulfurique destiné à saturer le carbonate de chaux que cette variété de garance contient toujours. Cette addition d'acide n'est pas nécessaire avec les alizaris d'Alsace ou de Hollande, ni même avec ceux d'Avignon, dans le cas ou la fleur de garance est destinée à la production des violets et des puces. Une fois la macération terminée, on transvase le liquide dans des cuves où

on le laisse fermenter de façon que le sucre qu'il contient se trouve transformé en alcool. Quant au résidu solide, on le place dans des sacs, on le soumet à la pression hydraulique, on le dessèche à l'étuve et on le réduit en poudre : sous cette forme, il constitue la fleur de garance. Cent parties de garance donnent de cinquante-cinq à soixante parties de ce produit. Nous ferons remarquer en passant que l'altération qu'éprouvent les garances d'Alsace et de Hollande, lorsqu'on les conserve trop longtemps en tonneaux est due probablement à ce qu'après la fermentation érythrozymique, il s'en produit une autre alcoolique et lactique qui agit d'une façon pernicieuse sur les principes colorants.

L'alcool obtenu par la fermentation et la distillation des liquides que nous venons de mentionner a un goût et une odeur très-désagréables et ne peut être employé qu'à la fabrication des vernis, à la préparation de l'éther et à quelques autres usages industriels. Ce goût et cette odeur semblent dus, jusqu'à un certain point du moins, à la présence de l'éther acétique et de l'aldéhyde ; d'ailleurs ce dernier produit peut être retiré de l'alcool en question en le distillant avec précaution. L'alcool de garance contient aussi un camphre particulier. A Sorgues, près d'Avignon se trouve une grande distillerie dans laquelle on rectifie presque tout l'alcool produit dans la fabrication de la fleur de garance. Le moyen employé pour le purifier consiste à en faire passer la vapeur sur du charbon de bois.

On prépare sous le nom d'extraits de garance un certain nombre de produits contenant l'alizarine ou la purpurine dans un plus ou moins grand état de pureté. On les applique sur les tissus d'une autre façon que les préparations que nous venons d'énumérer ; ils servent, en effet, à la production des couleurs vapeur, c'est-à-dire qu'on les imprime sur le calicot mélangés au mordant, qu'on sèche les pièces et qu'on les soumet ensuite pendant une heure ou deux à l'action de la vapeur à haute pression, qui fixe la couleur sur la fibre. Les imprimeurs sur indiennes désiraient depuis longtemps obtenir ces extraits ; et la question a été étudiée par un grand nombre de chimistes et

d'industriels, parmi lesquels on peut citer Persoz, Claubry, Fauquet, Girardin, Gerber, Dollfus, Verdeil, Michel et Schutzenberger; cependant ils ne sont pas arrivés à des résultats satisfaisants. Cela doit être attribué, en général, à l'impureté de leurs produits, bien que quelques-uns d'entre eux, et en particulier ceux de MM. Girardin et Fauquet et de M. A. Hertmann aient été employés. Nous devons dire cependant qu'ils ne l'ont été que dans un petit nombre de maisons et là même d'une façon restreinte.

MM. Scheurer, Roth et Fils, de Thann, ont été les premiers à appliquer avec succès des extraits de garance, ils se servaient de la purpurine et de l'alizarine verte de Kopp, préparées par MM. Schaaf et Lauth, de Strasbourg. M. Leitenberg a employé aussi un extrait fabriqué par M. Brosch, de Prague, d'après un procédé découvert par M. Rochleder, mais qui n'a pas été publié. Peu de temps après, on adopta l'extrait de M. Pernod et les magnifiques échantillons exposés à Paris en 1867, par les deux maisons que nous venons de citer et par quelques autres fabricants alsaciens, ne peuvent laisser aucun doute sur la valeur de ces produits. Leur importance est grande surtout pour l'impression directe, sur les tissus, des matières colorantes de la garance, procédé que l'on peut envisager comme le plus grand perfectionnement apporté à l'art de l'indienneur, surtout depuis l'introduction des couleurs tirées du goudron, et qui sans aucun doute opérera avec le temps une complète révolution dans cette industrie. Pour se rendre compte de l'exactitude de cette assertion, il suffit de comparer la simplicité du procédé d'impression directe (impression, vaporisation, lavage et savonnage), avec les nombreuses manipulations (impression du mordant, exposition à la chambre chaude, bousage, teinture, savonnages, avivages et lavages) que nécessite la production, par l'ancienne méthode, d'un genre garancé.

Parmi les produits de la classe des extraits, dont l'usage a été adopté par les imprimeurs, nous citerons d'abord celui de M. Leitenberger. Son procédé de fabrication repose sur ce fait

que la purpurine est soluble dans l'eau à 54°, tandis que l'alizarine ne se dissout qu'à 76°. On mélange de la garance avec de l'eau et porte le tout graduellement, au moyen d'un jet de vapeur, à une température de 54° que l'on maintient pendant quelque temps; on fait passer la masse sur un filtre, pour séparer le liquide et on répète l'opération jusqu'à ce que la garance ne cède plus rien à l'eau. Au liquide clair on ajoute de la chaux ou mieux encore de la baryte; il se précipite une laque; on la recueille, on la lave et on la décompose par l'acide chlorhydrique. La purpurine, mise ainsi en liberté est jetée sur un filtre et lavée, elle est alors prête à être employée en teinture. Quant à la garance qui constitue le résidu de cette préparation, on la dessèche et on la chauffe en vases clos, avec de l'esprit de bois, pour en extraire l'alizarine. On répète l'opération jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus d'alizarine. On verse alors dans l'eau cet extrait alcoolique, lentement et en ayant soin de bien agiter. Il se précipite ainsi un hydrate d'alizarine qui, selon M. Leitenberger est moins soluble que l'alizarine elle-même. On le recueille et on le lave.

Un autre procédé est celui qui a été breveté, en décembre 1868, par M. Paraf. Il a mis à profit l'accroissement de solubilité de l'alizarine dans l'eau à une température élevée et il a imaginé un appareil qui lui permet de traiter la garance par l'eau sous une pression de quatre ou cinq atmosphères et, lorsque le liquide est saturé, de le séparer du résidu solide. Par refroidissement, ce liquide laisse déposer l'alizarine sous forme de flocons qui, après lavage, peuvent être employés comme extrait. D'après M. Paraf, on augmente la solubilité de l'alizarine en ajoutant à l'eau employée une petite quantité d'alun ou d'acide sulfurique.

Une troisième méthode, celle de M. Emile Kopp, est basée sur ce fait, découvert par Schunck, que les acides faibles agissent sur le rubian de la même façon que l'érythrozyme et décomposent ce glucoside en sucre et en alizarine. Kopp a observé, il y a un certain nombre d'années qu'une solution d'acide sulfureux

dissout, sans les modifier, les glucosides de l'alizarine et de la purpurine et il a appliqué cette observation à l'invention d'un élégant procédé de préparation de l'alizarine et de la purpurine : voici comment on opère : on fait macérer pendant douze ou quinze heures 270 kil. de garance d'Alsace avec 3600 litres d'une solution faible d'acide sulfureux, additionnée d'un millième d'acide chlorhydrique destiné à décomposer les carbonates terreux contenus dans la racine. Cette opération est répétée trois fois, on ajoute ensuite au liquide 3 °/₀ d'acide sulfurique et on chauffe le tout à une température qui ne doit pas dépasser 60° c., il se dépose alors graduellement des flocons rouges qui, une fois lavés et séchés, constituent la *purpurine commerciale*. On fait bouillir pendant environ deux heures le liquide clair, on laisse refroidir et l'on obtient ainsi un dépôt vert foncé qui, après lavage et dessiccation, est livré au commerce sous le nom *d'alizarine verte.*

Ce procédé fut imaginé par Kopp en 1856; depuis il l'a perfectionné et au lieu de la purpurine commerciale et de l'alizarine verte, il est arrivé à préparer, sous le nom *d'extrait alizarique,* une alizarine assez pure pour pouvoir servir à l'impression des violets et des lilas; il a obtenu également un produit que l'on emploie pour l'impression des rouges, des roses et des puces. Par une légère modification de son procédé et à l'aide d'une lixiviation méthodique, il est arrivé en outre à recueillir le principe sucré contenu dans la garance et à le transformer en alcool.

Pour préparer l'extrait alizarique pour les violets et les lilas, on fait bouillir une partie d'alizarine verte avec quinze ou vingt parties d'huile de pétrole dont le point d'ébullition ne dépasse pas 150°. Cette huile dissout l'alizarine et laisse insoluble la matière verte, qui est probablement de la chlorogénine. Au bout d'un quart d'heure d'ébullition, on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques minutes, afin de permettre à la matière verte de se déposer, ce qui a lieu d'ailleurs assez rapidement. On décante la liqueur claire et on la laisse refroidir

jusqu'à 100° degrés. Il se dépose alors une certaine quantité d'alizarine presque pure sous forme de petits cristaux jaunes. On ajoute au liquide surnageant 10 ou 15 % d'une solution aqueuse de soude caustique, contenant de 5 à 8 % de soude et on agite bien le tout. La solution alcaline s'empare de la totalité de l'alizarine, et si l'on décante le liquide et qu'on l'acidule légèrement, il laisse déposer la matière colorante sous forme de masse cristalline. Cette dernière, une fois recueillie et lavée est prête à être employée ; elle est livrée au commerce sous le nom d'alizarine jaune.

Pour préparer l'extrait pour les roses et les rouges, on se sert de la garance qui a été épuisée par l'acide sulfureux dans la préparation de la purpurine et de l'alizarine verte.

On l'introduit dans des sacs et on la soumet à la pression hydraulique; on l'expose alors dans des cuves à l'action d'une lessive faible de soude caustique (1 à 1 ½ %), et on chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition. La liqueur alcaline dissout la matière colorante, l'acide pectique, les matières grasses, les résines, etc.; on la fait passer dans de larges cuves où on la mélange avec les solutions acides d'où on a extrait la purpurine et l'alizarine verte. Ce mélange doit être fait dans des proportions telles que le liquide résultant soit nettement acide aux papiers colorés. On obtient ainsi un précipité gélatineux, qui, après lavage et dessiccation, prend le nom d'extrait pectique et peut être employé pour la teinture.

Si l'on veut préparer un extrait suffisamment pur pour servir à l'impression, on mélange le précipité gélatineux avec une solution acide de sulfate d'alumine à 4 ou 6° Baumé, et contenant de 4 à 6 % d'acide libre. On fait bouillir pendant quinze ou vingt minutes et on filtre rapidement.

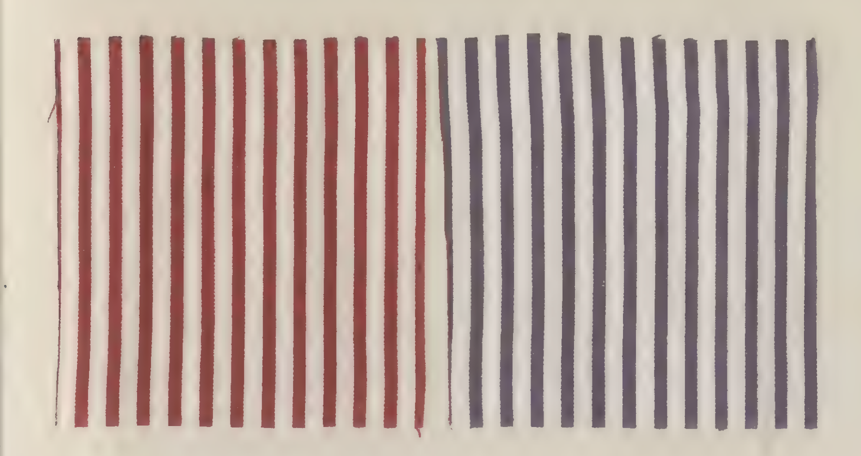
Par refroidissement, il se dépose des flocons orangés que l'on recueille, et que l'on met en suspension dans dix ou quinze fois leur volume d'eau acidulée de 5 à 8 % d'acide sulfurique. On maintient le tout pendant une heure à une température de 90° ; on laisse ensuite refroidir, on jette la masse sur un filtre et on lave, d'abord à l'eau acidulée, puis à l'eau pure.

Il reste sur le filtre un beau magma orangé qui est vendu sous le nom d'extrait orangé de garance. On l'emploie en impression pour la production des puces, des rouges et des roses (1).

Ce procédé est mis en pratique depuis plusieurs années par MM. Schaaf et Lauth, et il est certain qu'il donne un plus fort rendement que la méthode de M. Leitenberger, car les glucosides sont décomposés plus complétement que par l'emploi de l'eau seule.

Le pouvoir tinctorial de l'alizarine ainsi obtenue, est égal à quarante fois celui de la garance, et dix fois celui de la garancine.

Les échantillons qui suivent ont été obtenus à l'aide des produits fabriqués par MM. Schaaf et Lauth, nous les devons à l'obligeance de MM. Dollfus, Mieg et Ce.



Un autre extrait est celui dont la fabrication a été brevetée par M. Pernod. Il est beaucoup employé dans le Lancashire

(1) Pour plus de détails et pour la description du procédé de préparation de l'alcool au moyen du résidu, voir le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* XXXVII, 437.

pour les couleurs vapeur. Le procédé consiste à épuiser la garancine par des lavages méthodiques avec de l'eau bouillante additionnée de cinq millièmes d'acide sulfurique.

Par refroidissement, il se forme un précipité ronge-orangé que l'on recueille et que l'on lave jusqu'à ce qu'il soit parfaitement exempt d'acide; on reconnaît que le lavage est terminé lorsque l'eau prend une teinte rosée. L'extrait ainsi btenu est traité dans un appareil spécial par de l'alcool bouillant qui dissout la matière colorante. On mélange alors la solution alcoolique avec le quart de son volume d'eau, on introduit le liquide dans une cornue et on distille pour recueillir l'alcool. On jette le résidu sur un filtre et on le lave à l'eau, il constitue l'extrait de M. Pernod.

Un dernier procédé, bien que moins pratique que les précédents, mérite encore d'être mentionné ici. Il est, en effet, intéressant à ce point de vue qu'il constitue le premier exemple de l'emploi du sulfure de carbone pour l'extraction des couleurs. Cette méthode a été brevetée, en février 1870, par M. Alfred Rien, elle consiste à traiter à chaud par le sulfure de carbone, dans un récipient convenable, de la fleur de garance ou de la garancine préalablement desséchées. On décante le liquide encore chaud et on sépare le sulfure de carbone par distillation. On dissout dans une solution alcaline faible le résidu laissé dans la cornue, et on précipite les matières colorantes en neutralisant exactement] l'alcali par l'acide sulfurique. Le précipité qui se produit est formé d'alizarine et de purpurine; on le recueille et on le lave.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, les produits extractifs que nous venons de passer en revue sont employés principalement pour la production des *couleurs vapeur*. Dans ce genre d'impression, au lieu d'imprimer les mordants sur le tissu et de le passer ensuite dans un bain de matière colorante, on imprime directement sur le calicot le principe colorant épaissi à l'aide d'une matière visqueuse. La fixation de la couleur a lieu alors soit en imprimant la matière colorante épaissie sur

le tissu préalablement mordancé d'une manière uniforme, soit en incorporant le mordant à la côuleur épaissie et imprimant le mélange, soit enfin en se servant d'une laque toute formée et l'imprimant au moyen d'un épaississant coagulable, tel que l'albumine. Dans les trois cas la pièce est soumise à une opération appelée *vaporisage* et qui consiste à l'exposer pendant environ deux heures à l'action de la vapeur d'eau. Cette opération a pour but de faciliter la réaction entre le mordant et la matière colorante et la pénétration du tissu par la couleur.

Dans le cas où l'on emploie une laque toute faite mélangée avec de l'albumine, la vapeur agit en coagulant l'épaississant.

On opère le plus souvent en imprimant sur le tissu des mélanges de mordant et de matière colorante. Voici d'ailleurs quelques recettes pour la composition de ces mélanges, elles montreront quelles sont les proportions nécessaires à la production des différentes teintes.

Pour rouge foncé.

Prenez.	Extrait de garance..	3,600gr.
	Acide acétique.	1,800
	Amidon	560

Faites bouillir dans un vase de terre, et après refroidissement, ajoutez à six mesures de cette composition, une mesure d'acétate d'alumine et environ 1 % d'huile de gallipoli.

Pour rose.

Prenez.	Extrait de garance..	1,800gr.
	Acide acétique.	900
	Solution de gomme du Sénégal. . . .	11lit.
	Acétate d'alumine.	1/2

Pour violet.

Prenez.	Extrait de garance.	1/2lit.
	Acide acétique.	1/4
	Eau.	1/4
	Amidon.	06gr.

Faites bouillir, et après refroidissement, ajoutez 14 décilitres d'acétate de fer à 16° B. et autant d'eau.

Pour puce, opérez de même que dans la dernière formule, mais en remplaçant l'acétate de fer par de l'acétate de chrome.

Pour rouge.

Prenez.	Extrait de Pernod en pâte	1lit.
	Acide acétique à 8° B	1 1/2
	Huile d'olive	488gr.

Faites bouillir, après ébullition, remplacez l'acide qui s'est évaporé, et épaississez avec 1,500 grammes de gomme du Sénégal en poudre.

Au moment d'employer cette composition, ajoutez-y 1/2 litre d'acétate d'alumine à 15° B. Il est important d'introduire le mordant avec précaution et seulement au moment de s'en servir, autrement il se combine avant l'impression avec la matière colorante, et il y a perte de cette dernière.

Pour violet foncé.

Prenez.	Extrait de Pernod en pâte	1lit.
	Acide acétique à 8° B	1
	Huile d'olive	224gr.

Faites bouillir, remplacez l'acide qui s'est évaporé, et épaississez avec 600 grammes de gomme du Sénégal en poudre. Au moment d'imprimer, ajoutez :

Mordant noir à 10° B	224gr.
Arsenite de soude à 6° B	120

Autre formule pour violet foncé.

Prenez.	Extrait de Pernod	9lit.
	Acide acétique à 8° B	8
	Eau gommée à 1 kil. de gomme par litre d'eau	20
	Mordant noir à 10 B	2

Lorsqu'on se sert de l'extrait de Rochleder, il faut en cal-

culer la proportion en partant de ce fait qu'une partie de cet extrait équivaut à 5 parties d'extrait de Pernod.

Lorsque les pièces ont été imprimées avec ces mélanges, on les étend pendant quelque temps pour les faire sécher, puis on les expose à l'action de la vapeur sèche à haute pression.

D'après Schutzenberger, l'alizarine pure donne de très-beaux violets, mais les rouges qu'elle produit ont une teinte violacée. Selon lui, les meilleurs rouges seraient obtenus avec les extraits qui contiennent à la fois de l'alizarine et de la purpurine et, en outre, une certaine quantité de matière colorante jaune. D'un autre côté, ces extraits ne donnent que des violets ternes.

Jusqu'au jour où l'on a introduit les extraits dans l'impression, on obtenait les puces de garance au moyen d'un mélange de mordants de fer et d'alumine. Cependant, lorsqu'on voulut appliquer ce mélange aux couleurs vapeurs, on trouva qu'il donnait difficilement de belles teintes. C'est pourquoi M. Horace Kœchlin fit une série d'expériences dans le but de s'assurer si quelques-uns des oxydes métalliques, autre que ceux de fer et d'aluminium, ne pourraient pas être employés avec l'extrait de garance et donner lieu à la production de teintes utiles. Il prépara les acétates de vingt-deux métaux, et mélangea chacun d'eux avec de l'extrait de Pernod et de la gomme. En imprimant avec ces mélanges, et vaporisant pendant deux heures, il obtint les résultats suivants :

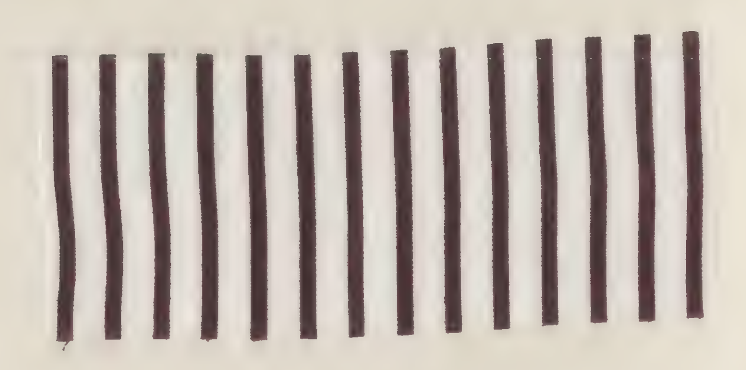
Argent	Rose
Antimoine	Rose jaunâtre
Bismuth	Rose vif
Baryum	Blanc sale
Calcium	Rose vif
Cadmium	Rose vif
Cuivre	Rose vif
Chrome	Puce
Cobalt	Rose vif
Étain	Rouge
Glucynium	Rouge

Magnésium	Rose vif
Mercure	Rose vif
Manganèse	Rose vif
Molybdène	Rose vif
Or	Rose vif
Platine	Gris violacé
Palladium	Teinte olive de l'oxyde
Plomb	Jaune rosé
Tungstate de soude	Jaune rosé
Urane	Gris plus ou moins foncé.

De ces résultats, M. Kœchlin conclut qu'il n'y a que deux oxydes qui présentent des avantages pour la teinture. Ce sont ceux d'urane et de chrome qui donnent, le premier des gris, le second des puces. L'acétate de chrome est maintenant en usage dans la pratique, et voici la formule que donne M. Spirk pour son emploi :

Prenez.	Extrait de Pernod en pâte.	2lit.
	Acide acétique à 7° B.	2
	Acétate de chrome à 17° B.	3

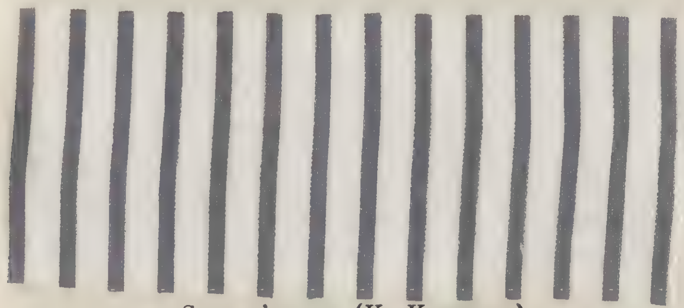
Nous devons à l'obligeance de M. K. Kœchlin, d'Alsace, l'échantillon suivant qui donne une idée de l'effet obtenu avec l'acétate de chrome.



MORDANT DE CHROME.

Pour obtenir le gris d'urane, on emploie les proportions suivantes :

Extrait de garance en pâte.	2lit.
Acide acétique à 7° B.	2
Acétate d'urane à 10° B.	3



GRIS D'URANE (K. KŒCHLIN).

Lorsqu'on se sert d'alizarine artificielle pour la production des genres vapeur, on emploie avec succès les recettes suivantes, dans lesquelles l'alizarine est supposée sous forme de pâte contenant 10 % de matière colorante.

Pour rouge.

Prenez.	Alizarine.	2,500gr.
	Epaississant.	1,000
	Acétate d'alumine à 10° B.	500
	Craie en bouillie à 16° B.	250

On ajoute une partie de ce mélange à 2 parties d'épaississant, on imprime et on vaporise. On passe ensuite dans un bain chauffé à 50 ou 60° et composé de :

Eau.	1,000lit.
Craie.	30kil.
Chlorure d'étain	1 ½

Ou bien :

Eau.	1,000lit.
Craie.	20kil.
Arséniate de soude.	5

La pièce est alors avivée.

La formule de l'épaississant est la suivante :

Eau.	20^{lit}.
Amidon.	6^{kil}.
Acide acétique.	$^{1}/_{4}{}^{lit}$.
Gomme adragante.	10
(60 gr. par lit.)	
Huile d'olive.	$1\ ^{1}/_{2}{}^{kil}$.

Autre recette pour rouge.

Alizarine.	$4,5^{kil}$.
Epaississant.	10^{lit}.
Nitrate d'alumine à 15° B. (préparé par le nitrate de plomb et l'alun).	300 à 400^{gr}.
Acétate d'alumine à 10° B.	600
Acétate de chaux à 16° B.	400 à 500

L'emploi du nitrate d'alumine donne au rouge une teinte tirant plus sur l'orangé que lorsqu'on ne se sert que d'acétate.

Pour violet.

Prenez. Alizarine.	$1,400^{gr}$.
Epaississant.	10^{lit}.
Mordant noir à 12° B.	200^{gr}.
Acétate de chaux à 16° B.	370

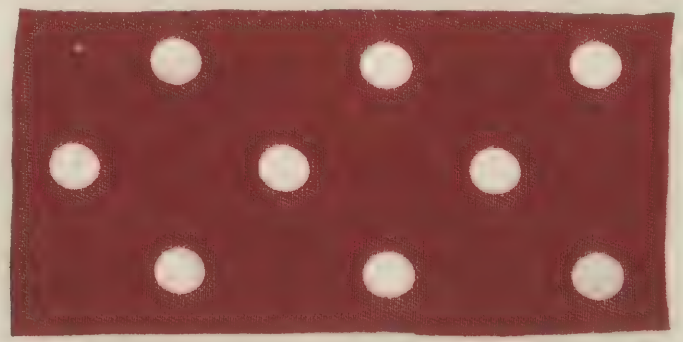
L'épaississant est composé de :

Amidon.	5^{kil}.
Eau.	18^{lit}.
Gomme adragante.	9
Acide acétique à 6° B.	3
Huile d'olive.	1^{kil}.

Après impression, on vaporise pendant 24 heures à une pression d'une demi-atmosphère. On maintient alors le tissu pendant deux heures dans un bain composé de :

Arséniate de soude	5^{kil}.
Craie.	20
Eau.	$1,000^{lit}$.

et chauffé à 50 ou 60°, on lave ensuite et on arrive au bain de savon (3 kil. de savon pour 20 pièces de 50 mètres).



GENRE VAPEUR A L'ALIZARINE ARTIFICIELLE.

Une des plus sérieuses objections que l'on puisse faire à l'emploi de la garance pour la fabrication des couleurs vapeur, consiste en ce que l'on est obligé d'appliquer sur le tissu beaucoup plus de matière colorante qu'il ne s'en fixe, et que par conséquent, il y en a une grande quantité de perdue dans le lavage qui suit la vaporisation. Pour obvier à cet inconvénient, MM. Scheurer, Roth et fils, en Alsace, ont imaginé le procédé suivant qui permet de recueillir le principe colorant non fixé :

On lave les pièces vaporisées dans un bain tenant en suspension de la craie ou de l'alumine en gelée. Ces matières absorbent la couleur aussitôt qu'elle abandonne le tissu et l'empêchent ainsi de souiller les blancs.

Lorsque le bain de lavage est suffisamment chargé de matière colorante, on laisse déposer et l'on jette le dépôt sur un filtre. On l'enlève ensuite pour le traiter par un acide, en employant l'acide sulfurique dans le cas où l'on s'est servi d'alumine, et l'acide chlorhydrique si l'on a pris de la craie. Les matières minérales, ainsi que la gomme ou l'amidon se dissolvent, et le principe colorant encore impur reste insoluble. On le lave, on le dissout dans une solution faible de carbonate de soude, on filtre et on précipite de nouveau par l'addition d'un acide. La matière colorante ainsi obtenue est prête à être employée.

Il y a une autre cause de pertes à laquelle M. Carlos Kœchlin a cherché à apporter remède. L'acide acétique qui entre dans la composition des mordants agit rapidement sur les lames d'acier destinées à enlever aux rouleaux d'impression tout excès de couleur. Le fer, ainsi dissous, se combine avec les matières colorantes des extraits et ternit les rouges, les roses et les puces produits par un mordant d'alumine ou de chrome. On est alors obligé de vider les auges de la machine à imprimer et de les remplir avec de nouvelles compositions. Mais il reste encore dans les vieux mélanges une grande quantité de principe colorant qui se trouverait perdu, si on ne l'en retirait par le procédé de M. Kœchlin, en opérant de la manière suivante :

A $13^{\text{lit}}.5$ de composition usée, contenant 225 grammes d'extrait de Pernod, on ajoute $4^{\text{lit}}.5$ d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe le tout pendant deux heures au bain-marie. Le résidu insoluble, une fois lavé, est équivalent sous tous les rapports à l'extrait original.

L'avivage des genres garancés et des couleurs vapeurs à la garance nécessite l'emploi de grandes quantités de bain de savon, et ces liqueurs lorsqu'elles sont hors d'état de servir ne peuvent guère être jetées à la rivière, elles sont, en effet, une source d'infection pour les eaux courantes et, en outre, entraînent avec elle une grande quantité de principes utilisables. En juillet 1872, MM. Thom et Stenhouse ont pris un brevet pour l'utilisation de ces liquides. Voici comment ils procèdent : les eaux de savon sont placées dans une vaste citerne, dans laquelle on fait arriver une solution de chlorure de calcium jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité, et on ajoute ensuite au liquide une certaine quantité de lait de chaux, de façon à le rendre nettement alcalin ; il faut pour cela environ 20 kil. de chaux vive pour 90,800 litres de la liqueur savonneuse. Après avoir mélangé intimement et laissé reposer pendant 12 heures, on soutire le liquide clair presque incolore, et on fait passer le dépôt, au moyen d'une pompe, dans une citerne plus petite dans laquelle on le traite par l'acide chlorhydrique en quantité

nécessaire et suffisante pour décomposer le savon de chaux. Les acides gras mis en liberté et la matière colorante qui se trouvait primitivement à l'état de laque sont recueillis sur des filtres de laine et pressés d'abord à froid, puis sous l'eau chaude. De cette façon, on élimine la presque totalité de la matière grasse. Les tourteaux sont alors traités, dans un appareil spécial, par une huile légère de pétrole qui enlève les dernières traces d'acides gras. La matière colorante se trouve ainsi isolée, on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, puis on la lave à l'eau froide jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus d'acide. Le procédé de lavage est à peu près le même que dans la fabrication de la garancine. Le pouvoir colorant de la substance ainsi obtenue est environ trois ou quatre fois celui de la meilleure garancine.

La garance n'est pas utilisée seulement en teinture, et l'on prépare sous le nom de laque de garance un produit qui est employé dans la peinture en miniature, dans la coloration des fleurs artificielles, etc. Ce produit est aussi durable que les couleurs de garance fixés sur les tissus, aussi est-il fort estimé par les peintres. Nous allons décrire en quelques mots sa préparation.

Plusieurs procédés ont été proposés, mais le suivant, dû à M. Persoz, semble être le meilleur :

On lave de la garance à l'eau, puis on la fait bouillir pendant vingt minutes avec dix fois son poids d'une solution d'alun contenant une partie d'alun pour dix parties de liquide. On filtre, et on laisse refroidir jusqu'à 32 ou 38°c.

On peut alors traiter le liquide rouge par deux méthodes. Dans la première, on le sature par $^1/_8$ ou $^1/_{10}$ de carbonate de soude, suivant la quantité d'alun employée, il se forme ainsi un sel basique qui reste en solution. On fait bouillir le liquide et il se précipite un sous-sulfate d'alumine qui entraîne avec lui toute la matière colorante en solution. Le précipité n'est pas gélatineux, et il se dépose et se filtre très-rapidement. Il se dissout aussi facilement dans l'acide acétique. Dans la seconde méthode, pour 100 parties d'alun employé, on ajoute au liquide

78 parties d'acétate de plomb. Il se forme un précipité de sulfate de plomb ; on filtre, on fait bouillir et la matière colorante se précipite combinée avec le sous-sulfate d'alumine insoluble. La laque obtenue par ce dernier procédé est beaucoup plus pure et plus vive que lorsqu'on emploie le carbonate de soude.

Au lieu de se servir de garance dans ce dernier procédé, il est beaucoup plus convenable de prendre des extraits ou, ce qui vaut peut-être le mieux de tout, de la purpurine commerciale dont on ne se sert plus guère en teinture.

La seule question qu'il nous reste à traiter, au sujet de la garance et des produits qui en dérivent, est la détermination de leur valeur relative.

On conçoit aisément qu'une matière colorante aussi coûteuse que la garance soit souvent l'objet d'adultérations de diverses nature. On l'additionne parfois de matières minérales organiques parmi lesquelles on peut citer les suivantes :

Matières minérales.	*Matières organiques.*
Briques pulvérisées	Sciure de chêne
Ocre	Sciure d'acajou
Sable jaune	Poudre de différents bois de teinture
Argile jaune.	Fustet.

Il est aisé de s'assurer si une garance a été additionnée de matières minérales ; l'incinération suffit pour cela. Comme une bonne garance donne de 9 à 11 % de cendres, si la quantité de cendres trouvée dépasse notablement cette proportion, on peut être certain que la garance a été falsifiée avec quelque produit minéral.

Il n'est pas aussi facile de déterminer la quantité de matière organique étrangère que contient une garance. Un des meilleurs procédés employés, consiste à comparer le pouvoir tinctorial de la garance suspecte avec celui d'une garance type de bonne qualité.

Pour cela, on place dans des vases en cuivres ou en étain,

contenant chacun 1 litre d'eau, 0gr78 (12 grains anglais) de chacune des substances dont on veut faire la comparaison. Ces vases sont placés dans un bain-marie chauffé au moyen d'un jet de vapeur. Dans chacun d'eux, on place un morceau de calicot sur lequel les mordants rouge, violet et puce ont été imprimés en bandes couvrant à peu près les trois quarts de la surface du tissu. Le morceau d'étoffe mordancée dont on se sert doit avoir pour largeur 75 millimètres, et pour longueur la moitié de la largeur totale de la pièce, soit 65 centimètres. Ces bandes sont placées dans les bains encore froids, on fait alors arriver la vapeur, et, de même que dans la teinture en grand, on porte la température en une heure et demie à 80°, puis on amène le liquide aussi près que possible de son point d'ébullition et on l'y maintient pendant une demi-heure. Pendant toute la durée de l'opération, il faut avoir soin de lever constamment les morceaux de calicot hors du bain pour les replonger ensuite, soit au moyen d'une tige de verre, soit à l'aide d'une disposition mécanique quelconque. Quand la teinture est terminée, on lave parfaitement les tissus dans l'eau pure et on compare l'intensité des teintes obtenues. Si les échantillons essayés donnent des tons plus faibles que l'échantillon type, on recommence l'opération en mettant dans le bain une plus forte proportion de la garance suspecte, jusqu'à ce que l'on obtienne avec ce produit la même intensité qu'avec la garance type. Les valeurs des échantillons sont alors en raison inverse des quantités employées. Si, par exemple, il faut 1gr,17 de la garance a essayer pour produire la même intensité de teinte que 0gr,78 de la garance type, cela veut dire que le produit suspect n'a que les deux tiers du pouvoir colorant de cette dernière.

Pour se faire une idée juste de la valeur des échantillons suspects, il est nécessaire d'avoir recours à un nouvel essai. On divise en deux parties les morceaux de calicot teint comme nous venons de le décrire, on en garde une moitié comme point de comparaison, et on soumet l'autre à un léger passage en bain de savon. Il suffit dans ce cas de 20 à 25 centigrammes de

savon par litre d'eau, pour les morceaux d'étoffe de la dimension indiquée ci-dessus. On chauffe pendant une demi-heure en maintenant la température à 80°, puis on lave et sèche les tissus et on compare de nouveau les teintes.

La première opération donne une idée de la quantité totale de matières colorantes contenues dans l'échantillon ; la seconde fait disparaître les tons produits par le bois rouge, le bois de Brésil, ou autres bois de teinture employés pour falsifier le produit, et ne laisse sur le tissu que les couleurs dues à la garance.

Pendant de longues années de pratique à Manchester, l'auteur a eu un certain nombre d'exemples de falsification de la garance par les bois de teinture, mais le cas le plus difficile qu'il ait rencontré lui a été soumis dans ces dernières années. On lui avait apporté plusieurs échantillons de garance dont le pouvoir tinctorial était si faible que l'adultération était évidente. Cependant ces échantillons donnaient la quantité voulue de cendres et on ne pouvait y reconnaître la présence d'aucun bois de teinture. Après un grand nombre d'expériences, on reconnut que ces produits avaient été additionnés de garance épuisée.

On essaie de la même manière la garancine et la fleur de garance, seulement on en prend 8 grains (0gr5) au lieu de 12 (0gr78), et l'on ne chauffe le bain qu'à 80°.

Pour les extraits, comme ils contiennent beaucoup plus de principe colorant que la garance, il est préférable de prendre une largeur d'étoffe de 150 millimètres au lieu de 75, deux litres d'eau au lieu d'un et seulement 2 grains (0gr130) d'extrait.

Avec les garances d'Alsace et de Hollande, il est nécessaire de faire un second essai, en ajoutant 1 ou 2 % de craie pour neutraliser les acides en présence, et rendre inertes les matières colorantes nuisibles.

Il arrive souvent, d'un autre côté, que les garancines sont insuffisamment lavées. Il est nécessaire, par suite, de s'assurer si elles sont parfaitement neutres, et si elles ne le sont pas, d'ajouter également de la craie au bain.

Dans le cas des garancines, de la fleur de garance et des

extraits, si l'opération a été bien conduite, on obtient des blancs parfaitement clairs, sans passage au bain de savon. S'ils ne sont pas tout à fait satisfaisants, on peut les éclaircir en chauffant le tissu pendant 10 minutes à 80°, dans de l'eau contenant 10 % de son.

Il y a quelque années, M. Pernod a fait connaître un moyen très-simple et très-pratique, de s'assurer si un échantillon de garance ou de garancine contient du bois rouge, du campêche, du fustet ou des gallons du Levant ou autres matières tannantes.

Son procédé consiste à prendre deux feuilles de papier et à les tremper l'une dans une solution faible de bichlorure d'étain, l'autre dans une solution de persulfate de fer. On les place ensuite chacune sur une assiette et, pendant qu'elles sont encore humides, on les saupoudre du produit à essayer; si ce dernier contient des matières colorantes étrangères, le papier d'étain donne avec le bois rouge ou le Brésil une coloration cramoisie, avec le bois de campêche une teinte violette, et avec le fustet et les matières tannantes des taches jaunes.

Le papier de fer donne du noir avec le campêche, et des taches noir mat avec les gallons du Levant, et les substances analogues.

Lorsqu'on veut s'assurer si les tons rouges, roses, violets ou puces que présente une étoffe ont été produits au moyen de la garance, voici comment il faut opérer :

1° On calcine un petit fragment du tissu; si l'on est en présence d'un rouge ou d'un rose de garance, la cendre sera blanche, composée d'alumine et soluble dans l'acide sulfurique concentré. La solution ainsi obtenue, étendue d'eau et additionnée d'ammoniaque donnera un précipité blanc gélatineux.

S'il s'agit d'un violet de garance, il laissera un résidu rougeâtre, soluble dans l'acide chlorydrique et contenant du fer; la solution étendue donnera un précipité bleu avec le ferrocyanure de potassium (prussiate jaune).

Les puces de garance donneront une cendre ocrée, à laquelle

on pourra enlever l'oxyde de fer en la traitant par l'acide chlorhydrique; en chauffant ensuite le résidu avec de l'acide sulfurique concentré et étendant d'eau, la solution présentera les caractères des sels d'alumine. Lorsque les puces donnent une cendre verte, cela indique qu'ils ont été obtenus avec du chrome. Dans ce cas, la cendre donnera au chalumeau avec le borax une perle verte et avec le nitrate de potasse une perle colorée en jaune par le chromate de potasse. Cette dernière dissoute dans l'eau donnera un précipité jaune ou orangé avec les sels de plomb.

2° Si on plonge dans une solution d'hypochlorite de chaux un morceau de tissu teint en garance, il est décoloré, mais si on le lave avec soin et qu'on le chauffe graduellement dans un bain contenant de la garance, la couleur primitive reparaît.

3° En plongeant dans l'acide chlorhydrique une étoffe teinte en garance, la couleur prend un ton orangé qui, au contact d'un lait de chaux se change en violet. La couleur résiste à un passage au bain de savon faible, à une température de 80° C. Cette propriété est commune aux rouges, aux puces et aux violets.

Les couleurs obtenues avec la garancine donnent les mêmes réactions, mais elles ne résistent pas à une solution de savon un peu concentrée.

Nous nous sommes étendu très-longuement sur les propriétés des principes colorants de la garance, et sur les méthodes employées pour les utiliser dans la pratique, à cause de l'ancienneté de ces couleurs, de leur solidité, des nombreuses applications que l'on en fait et du grand intérêt qu'elles présentent à un point de scientifique. La *rubia tinctorum*, cependant n'est pas la seule *rubiacée* qui soit susceptible de donner des couleurs bon teint avec les mordants ordinaires, ou même avec les tissus huilés comme dans le procédé de teinture en rouge turc. Il y a encore deux matières tinctoriales importantes fournies par cette famille de plantes, et dont nous dirons ici quelques mots. Ce sont le *munjeet* et le *chayaver*.

C'est aux recherches du Dr Stenhouse que nous devons ce que nous savons sur les matières colorantes du *munjeet*, ou *rubia munjista*. Cette espèce de *rubia* est cultivée exclusivement en Asie et particulièrement dans l'Inde, où on l'emploie comme matière tinctoriale depuis une époque très-reculée. Elle sert, soit seule, soit mélangée avec d'autres produits, à la production de différentes teintes de rouge. On en a importé à plusieurs reprises en Angleterre, mais on ne l'a jamais employée d'une façon notable, parce que les couleurs qu'elle fournit ne sont, ni aussi brillantes, ni aussi bon teint que celles obtenues avec la *rubia tinctorum*.

Tandis que les principes colorants de la garance sont la purpurine et l'alizarine, ceux du munjeet sont la purpurine et une matière colorante jaune, à laquelle Stenhouse a donné le nom de *munjistine*, $C_8H_6O_3$. Ce corps, que certains échantillons de munjeet ne contiennent qu'en très-petite quantité, cristallise de sa solution alcoolique sous forme de belles écailles dorées. Sublimé lentement, il forme des écailles dorées et des aiguilles larges et aplaties d'une grande beauté. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau chaude. Il donne avec la soude caustique une belle coloration cramoisie. L'alumine l'enlève complétement à sa solution aqueuse, et la laque orangée ainsi formée communique à la soude la coloration cramoisie dont nous venons de parler.

Pour préparer la munjistine, on fait bouillir pendant quatre ou cinq heures une partie du munjeet, réduit en poudre fine, avec deux parties de sulfate d'alumine et seize d'eau. On passe à travers un tissu de coton la liqueur rouge ainsi obtenue et on l'additionne d'acide chlorhydrique ; par refroidissement, il se forme un précipité rouge vif. On le recueille sur un filtre, on le lave avec soin, on le dessèche et on le traite par le bisulfure de carbone qui dissout les principes colorants, et les sépare ainsi des produits résineux de couleur foncée. En distillant le bisulfure de carbone, on obtient un résidu composé de purpurine et de munjistine. Cette dernière peut être dissoute par l'eau

bouillante. Si l'on additionne d'acide chlorhydrique la solution aqueuse, la munjistine se sépare en flocons orangés. On les recueille, on les dissout dans l'alcool, on concentre la solution par distillation et l'on obtient ainsi la munjistine à l'état cristallin. Après deux ou trois cristallisations, elle est complétement pure.

Suivant M. Higgin, les racines de munjeet fournissent de 32 à 55 % d'une sorte de garancine dont le pouvoir tinctorial est moitié moindre que celui de la garancine ordinaire. Elles ne peuvent par suite être employées avec avantage à cette préparation.

L'infériorité du munjeet vient de ce qu'il ne contient que des matières colorantes dont le pouvoir tinctorial est comparativement faible, la purpurine et la munjistine. Le munjeet n'est pas beaucoup employé par les indienneurs, parce que la munjistine donne avec les sels de fer un violet brunâtre qui exclut l'emploi de ces mordants. On ne s'en sert guère que pour produire certaines teintes spéciales de rouge turc.

Le munjeet est une excellente source de purpurine pure, par ce qu'il ne contient pas d'alizarine et que la purpurine n'y est mélangée qu'avec de la munjistine. Cette dernière pouvant être enlevée par un traitement à l'eau bouillante, la purpurine se trouve facilement isolée. Une ou deux cristallisations dans l'alcool bouillant suffisent ensuite pour obtenir la purpurine parfaitement pure sous forme d'aiguilles cramoisi foncé. Dans le mélange des principes colorants de la garance, au contraire, la purpurine est accompagnée d'alizarine et de différents autres corps dont il est très-difficile de la séparer complétement.

Le *chayaver* n'est pas employé en Europe, en raison de ce qu'il ne contient qu'un quart de la proportion de principes colorants contenus dans la garance, mais il est cultivé sur une grande échelle sur les côtes de Malabar et de Coromandel, où on s'en sert pour teindre en rouge des tissus huilés, de la même façon que dans la teinture en rouge turc.

On ajoute de la craie au bain de teinture, et l'on chauffe d'a-

bord à environ 40°, puis jusqu'à l'ébullition pour développer la couleur. On avive en chauffant les pièces, en vases clos, dans un bain faible de savon.

Cette racine donne toutes les teintes que l'on peut produire avec la garance, et les couleurs obtenues résistent également à l'action du savon.

Kœchlin et Schunck ont trouvé que l'on peut aisément extraire l'alizarine du chayaver au moyen de l'alcool.

On emploie encore en Orient deux autres rubiacées ; l'une porte le nom de *Nona*, l'autre celui d'*Ouongkoudou*. La première est très-acide et contient une grande quantité d'une matière colorante jaune.

Parmi les substances contenant les mêmes principes colorants que la garance, nous mentionnerons en dernier lieu le *Morinda citrifolia*, l'*Al 'root* ou *Sooranjee* des Indiens, qui l'emploient dans un procédé analogue à celui de la teinture en rouge turc.

On plonge le tissu dans une émulsion d'huile de sésame, on l'expose à l'air, puis on le teint avec le Sooranjee pulvérisé. Cette plante est fort employée comme matière tinctoriale dans la Présidence de Madras. Au rebours du munjeet, qui renferme de la purpurine sans alizarine, elle contient de l'alizarine sans trace de purpurine.

En 1829, Anderson étudia cette racine et en retira un corps cristallin jaune pâle, auquel il donna le nom de *morindine*. Ce composé donne à la distillation un sublimé cristallin jaune rouge qui fut nommé par Anderson *morindone*. Stenhouse a depuis examiné ces corps, et les résultats de ses expériences sont relatés dans la note suivante (1) :

« En 1852, le professeur Rochleder, en partant des données » fournies par Anderson, émit l'opinion que la morindine était » identique avec l'acide ruberythrique que lui-même avait » extrait de la garance, et que le morindone n'était autre que

(1) *Journal of the Chemical Society*. Vol. XVIII, p. 333.

» de l'alizarine. Il y a environ 18 mois, j'ai eu la bonne fortune » de pouvoir me procurer une très-petite quantité d'*Al' root*, » d'où je retirai la morindine par le procédé d'Anderson.

» En chauffant ce corps avec précaution dans un appareil de » Mohr, il se décomposa et donna naissance à un sublimé de » brillantes aiguilles jaune rouge présentant toutes les pro- » priétés physiques et chimiques de l'alizarine.

» Lorsqu'on fait bouillir de la racine de morinda, réduite en » poudre, avec de l'acide sulfurique moyennement étendu, » comme dans le procédé ordinaire de la fabrication de la » garancine, la morindine se convertit en alizarine, mais la » grande quantité de matière résineuse brune qui se produit » en même temps diminue de beaucoup la valeur de la matière » tinctoriale obtenue, en assombrissant les couleurs et rendant » les blancs difficiles à éclaircir. Bien que, par suite, l'*Al'root* » ne soit pas susceptible, du moins en Europe, de rivaliser » jamais avec la garance, cependant il fournit aux chimistes » la meilleure source connue d'alizarine *pure*, car on sait » combien il est difficile de séparer complétement l'alizarine » d'avec la purpurine qui l'accompagne toujours dans la ga- » rance (1). »

---

(1) Il ne faut pas oublier qu'à l'époque où M. Stenhouse écrivait ces lignes, il n'était pas encore question de la préparation artificielle de l'alizarine, qui permet aujourd'hui d'obtenir aisément ce corps à l'état de pureté.

(*Traducteur.*)

CHAPITRE IV

BOIS DE TEINTURE ROUGES, CARTHAME, ORCANETTE.

Bois de teinture rouges. — Nous traiterons dans ce chapitre d'une classe toute différente de matières tinctoriales, susceptibles de fournir des rouges, des violets et des noirs et qui, bien que tirées, comme la garance, du règne végétal, consistent, non plus dans les racines de plantes herbacées, mais dans les troncs d'arbres souvent fort élevés.

Elles sont connues dans le commerce sous le nom de bois de teinture. Ces bois sont fort employés depuis une époque très-reculée, et bien que les couleurs tirées du goudron de houille les aient remplacés dans certains cas, cependant, grâce à l'extension que prennent à chaque jour les industries tinctoriales, l'importation et la consommation de ces bois en Angleterre n'a nullement diminué.

Bois de campêche. — Parmi ces bois, le premier, par son importance comme par la date de son introduction en Europe, est le *bois de campêche*, fourni par le tronc d'un arbre de la famille des légumineuses, l'*Hæmatoxylon campechianum.* Cet arbre croit en abondance dans les Indes occidentales, au Mexique et dans quelques états du Sud de l'Amérique. Le plus beau bois de campêche était importé originairement de la baie de Campêche dans le golfe du Mexique, mais comme cette source est aujourd'hui presque entièrement épuisée, les premières qualités nous arrivent maintenant de la Jamaïque et de Saint-Domingue, et les qualités inférieures de Honduras, de la Martinique et de la Guadeloupe.

Le bois de campêche fut introduit en Europe par les Espagnols, mais ce ne fût que sous le règne d'Elisabeth que l'on commença à l'employer en Angleterre, et cela seulement pendant un

temps très-court; durant plus d'un siècle, en effet, son emploi fut défendu sous les peines les plus sévères, sous ce prétexte que les couleurs qu'il fournissait étaient mauvais teint et s'altéraient facilement au contact des acides faibles et sous l'influence de l'air. Vers la quatrième année du règne de Charles II, cependant, l'interdiction fut levée, parce que l'on avait trouvé que l'on pouvait par l'emploi de différentes sortes de tannin donner de la stabilité et du brillant aux couleurs du campèche.

Lorsque M. Chevreul fut nommé professeur de chimie aux Gobelins, son attention se porta vers l'étude des différents principes colorants et colorables contenus dans les matières tinctoriales. Le bois de campêche fut un des premiers sur lesquels portèrent ses recherches, et en 1810 il en retira une substance cristalline, de forme prismatique, d'une couleur blanc-jaunâtre et qui se colorait rapidement à l'air, surtout en présence d'une trace d'ammoniaque. Il donna à cette substance le nom d'*hématéine*. En 1842, Erdmann l'étudia de nouveau et changea ce nom en celui d'*hématoxyline*, qui est aujourd'hui généralement adopté. L'hématoxyline est peu soluble dans l'eau froide à laquelle elle communique un goût amer. Elle est plus soluble dans l'eau chaude et se dissout très-facilement dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Elle se combine avec trois molécules d'eau pour former un hydrate cristallin, qui, à 100° en conserve encore une molécule. L'hématoxyline et ses hydrates peuvent être représentés par les formules suivantes :

Hématoxyline	$C_{10}H_{14}O_6$.
Trihydrate cristallin.	$C_{10}H_{14}O_6$, $3H^2O$.
Monohydrate.	$C_{10}H_{14}O_6, H_2O$.

L'hématoxyline prend une belle teinte violette quand on l'expose à l'action de l'oxygène, surtout en présence des alcalis ; elle se convertit alors en un composé nommé *hématéine*.

Erdmann prépara ce produit en saturant de l'ammoniaque avec de l'hématoxyline et laissant la solution exposée à l'air pendant quelque temps. Le liquide prit une teinte rouge cerise

foncé et peu à peu il se forma de petits cristaux auxquels il donna le nom d'hématéate d'ammoniaque. En décomposant ce sel par l'acide acétique, il obtint un volumineux précipité rouge brun qui, à l'état sec, présentait un reflet métallique verdâtre.

L'hématéate d'ammoniaque se présente sous la forme de prismes microscopiques à quatre pans, d'une teinte violette; ils perdent leur ammoniaque à 100°.

D'après Erdmann, l'hématéïne extraite de ce sel est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau ou l'éther et lorsqu'on la dissout dans l'ammoniaque et qu'on l'abandonne à l'action de l'air, elle devient d'abord brune, puis presque noire; cette expérience montre que l'hématoxyline peut éprouver une oxydation plus ou moins grande.

Reun, qui a récemment étudié l'hématéïne, a reconnu que l'on peut l'obtenir en exposant à l'air une solution éthérée d'hématoxyline, à laquelle on a ajouté un peu d'acide sulfurique concentré. Au bout de quelque temps, il se dépose sur les parois du vase des cristaux rouge brun. Ces cristaux sont solubles dans l'eau chaude, mais, par refroidissement, la solution se prend en gelée. Si on évapore cette dernière, on obtient des écailles amorphes présentant un reflet verdâtre, analogue à celui des élytres des cantharides. Ces écailles, desséchées à l'air, donnent à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule $C_{16}H_{12}O_6 + 3H_2O$. Desséchées dans le vide, elles ont pour composition $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$; enfin lorsqu'elles ont été desséchées à 100°, leur formule est $C_{16}H_{12}O_6$.

On ne peut faire cristalliser ce composé dans sa solution alcoolique; l'ammoniaque et les alcalis lui communiquent une belle teinte violette. On peut aisément le transformer de nouveau en hématoxyline en faisant bouillir sa solution, soit avec de l'acide sulfureux, soit avec du zinc et de l'acide sulfurique ou bien en la traitant par l'hydrogène sulfuré.

L'équation suivante rend compte de la transformation de l'hématoxyline en hématéine par oxydation :

$$\underset{\text{Hématoxyline}}{C_{16}H_{14}O_6} + O = \underset{\text{Hématéine.}}{C_{16}H_{12}O_6}, H_2O$$

Lorsqu'elle est parfaitement pure, l'hématoxyline est incolore et se combine aisément avec les alcalis ; elle fournit un composé barytique incolore, mais ce sel, ainsi que ceux de potasse et de soude, devient rapidement violet au contact de l'oxygène. Cet effet est dû à la transformation de l'hématoxyline en hématéine.

L'oxydation et la coloration subséquente de l'hématoxyline, sous l'influence des alcalis, ont lieu si rapidement que cette réaction peut être utilisée pour déceler avec beaucoup de sensibilité la présence du carbonate de chaux dans les eaux naturelles, c'est d'ailleurs un fait bien connu des teinturiers que les eaux très-calcaires sont éminemment propres à la production des noirs de campêche. Cela tient non-seulement à ce que la présence de la chaux accélère l'oxydation du mordant de fer et sa fixation sur le tissu, mais encore à ce qu'elle facilite l'oxydation de l'hématoxyline et sa conversion en hématéine et que cette dernière seule donne avec les proto-sels de fer une coloration bleu violet foncé, tandis que l'hématoxyline ne se colore point dans les mêmes circonstances.

Reun a trouvé que l'action de la potasse caustique sur l'hématoxyline donne naissance à de l'acide pyrogallique. Cette réaction se fait en fondant quatre parties de potasse avec une d'hématoxyline et chauffant jusqu'à ce que la masse prenne une couleur brune. On dissout alors le produit dans l'eau, on neutralise par l'acide sulfurique étendu, on filtre et on agite le liquide avec de l'éther. En évaporant la solution éthérée, on obtient un résidu sirupeux qui donne à la distillation un sublimé cristallin d'acide pyrogallique. La production de ce dérivé de la benzine et d'autres corps analogues, par l'action de la potasse sur un certain nombre de matières colorantes, montre la relation qui existe entre ces principes colorants et les composés de la série aromatique.

M. Sorby a donné, dans les *Proceedings of the Royal Society, vol. XV*, les caractères spectroscopiques des différentes matières colorantes. Nous pourrions en extraire dès à présent les réactions que donnent au spectroscope les principes colorants du campêche, mais nous préférons renvoyer cette description à un chapitre spécial dans lequel nous résumerons tout le travail de M. Sorby.

Le campêche ne cède à l'eau froide qu'une très-faible quantité de matière colorante et l'eau bouillante même ne lui en enlève que 3 %. Lorsqu'on se sert d'eau distillée, sa décoction a une teinte jaune pâle ; avec une eau calcaire, sa couleur est rouge sang. Avec l'eau il est difficile d'enlever au campêche toute son hématoxyline ; avec l'alcool ou l'éther au contraire, l'épuisement est des plus faciles. On trouve souvent, dans le fond des barils qui ont servi à contenir des extraits de campêche, de très-gros cristaux prismatiques de matière colorante.

Une solution aqueuse d'hématoxyline donne les réactions suivantes :

Acides faibles.	La couleur vire au jaune.
Acides concentrés.	La couleur vire au rouge.
Hydrogène sulfuré.	Le liquide devient jaune, puis se décolore.
Alcalis solubles.	Le liquide se colore en rouge violacé ; puis la teinte violette devient plus ou moins bleuâtre.
Eau de chaux.	Précipité bleu.
Sels neutres de magnésie de chaux ou de baryte.	Le liquide se colore en rouge violacé, ou en violet.
Alun.	Le liquide devient d'abord jaune, puis rouge vineux et violet et finalement donne un précipité rouge violet.
Bichromate de potasse.	Coloration noire.
Sels de plomb.	Précipité violet très-foncé, plus bleu que rouge par réflexion, et plus rouge que bleu par transmission.

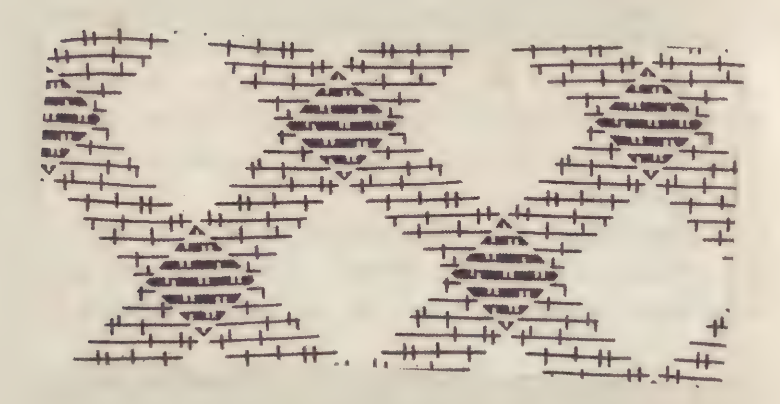
Chlorure d'étain.	Précipité bleu ou violet.
Sels de fer.	Précipité noir bleuâtre.
Sels de cuivre.	Précipité bleu foncé ou violet.
Sels de zinc.	Précipité rouge violet foncé.
Sels d'or.	Précipité orangé.
Bichlorure de mercure.	Précipité rouge orangé.
Nitrate de bismuth.	Magnifique précipité violet.

Il est très-probable que le principe colorable existe dans l'*Hœmatoxylon Campechianum* à l'état de glucoside, car lorsque les arbres viennent d'être abattus le bois est incolore ; mais lorsque le campêche arrive en Europe, l'extérieur des bûches est rouge sombre, tandis que l'intérieur est jaune pâle. Cela est dû sans doute à ce que le glucoside du campêche est décomposé en partie ; l'hématoxyline se trouve alors transformée en hématéine, mais seulement dans les parties qui sont exposées à l'action de l'air. Comme c'est l'hématéine qui agit dans la teinture, il est nécessaire d'effectuer d'une façon complète la décomposition du glucoside et l'oxydation de l'hématoxyline. Pour cela on *effile* le bois, c'est-à-dire qu'on le réduit en petits fragments effilés, et, après l'avoir humecté, on le dispose en couches d'environ 5 à 7 mètres de longueur, sur 3 à 4 de largeur et 1 d'épaisseur. Il se produit alors une fermentation lente dont le résultat est la décomposition du glucoside et la mise en liberté de l'hématoxyline. On agite fréquemment les tas pour assurer l'action de l'air sur la matière colorante, et empêcher la fermentation de se faire trop rapidement et le bois de s'échauffer, ce qui pourrait détruire complétement la matière colorante. Il est très-probable que l'ammoniaque produite aux dépens des principes azotés du bois facilite beaucoup la formation de la couleur.

Le campêche ainsi préparé ne sert pas seulement à teindre directement en noir, on l'emploie aussi à la préparation d'un extrait fort employé dans l'impression des calicots et la teinture de la laine. Pour obtenir un bon extrait, il ne faut pas que le

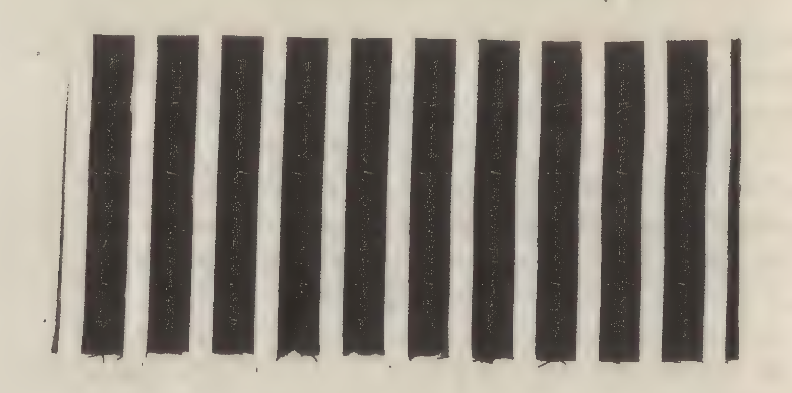
campêche dont on se sert soit trop oxydé, et il faut avoir soin de concentrer les liqueurs, provenant des lixiviations successives, à une température assez basse, c'est-à-dire ne dépassant pas 68° ; si en effet on exécutait l'évaporation à une température plus élevée, l'hématéine éprouverait une nouvelle oxydation et se convertirait en un principe résineux violet foncé, qui nuirait à la vivacité des couleurs obtenues et abaisserait ainsi la valeur de l'extrait ; c'est pourquoi un grand nombre d'indienneurs préfèrent se servir de la décoction de campêche qu'ils préparent au fur et à mesure du besoin et c'est sans doute aussi pourquoi les extraits secs de campêche, qui ont été à plusieurs reprises importés en Angleterre, y ont eu si peu de succès. Un des meilleurs procédés de concentration consiste à évaporer la décoction sur un double cylindre de cuivre de 4 ou 5 pieds de diamètre et chauffé à la vapeur. Ce cylindre, qui plonge dans une cuve contenant la décoction, est animé d'un mouvement lent de rotation. Par ce moyen, d'une part, on obtient une large surface d'évaporation, de l'autre, on maintient la température au point nécessaire à la production d'un extrait de bonne qualité.

Pour produire, en genre vapeur, des violets au campêche, on passe les pièces dans un bain de stannate de soude, puis dans un bain d'acide sulfurique étendu ; ou bien d'abord dans une solution d'oxymuriate d'étain et ensuite dans un bain alcalin étendu. Par ce moyen le bioxyde d'étain est mis en liberté et fixé sur le tissu. Après lavage et dessiccation, on imprime avec une décoction concentrée de campêche épaissie à l'amidon et on dessèche de nouveau en passant le tissu sur des cylindres chauffés à la vapeur. On vaporise alors, soit à haute pression, en enroulant les pièces autour d'un cylindre percé de trous dans lequel arrive la vapeur, soit à basse pression, en les étendant dans une chambre en fer. L'hématéine se combine alors avec l'oxyde d'étain en donnant un beau violet.



VIOLET DE CAMPÊCHE.

Pour les noirs, on imprime le tissu en pyrolignite de fer, on l'expose à la chambre chaude et on le traite, pour fixer le mordant de fer, de la façon qui a été décrite en traitant de la garance ; on foularde ensuite dans une décoction de campêche et on développe enfin les noirs en passant les pièces dans un bain étendu et chaud de bichromate de potasse.



NOIR DE CAMPÊCHE.

Le campêche et son extrait sont aussi fort employés en Yorkshire pour produire des noirs bon marché sur des tissus mé-

langés, c'est-à-dire sur des tissus dont la chaîne est en coton et la trame en laine. On teint dans un bain composé de campêche, de sulfate de soude et de bichromate de potasse et le noir obtenu est le meilleur teint que l'on puisse produire avec le campêche; une partie de l'oxygène du bichromate oxyde la matière colorante et le sesqui-oxyde de chrome qui se forme se fixe sur le tissu et agit comme mordant.

Le campêche est encore employé pour produire, avec les mordants d'alumine, des violets grisâtres. Il sert en outre à la teinture de la soie et du cuir, aussi bien qu'à celle du coton et de la laine.

Bois de Brésil, de Sainte-Marthe, de Sapan et de Lima. Tous ces bois proviennent d'arbres du genre *Cœsalpinia* et de la famille des *Légumineuses*. Ils sont importés en Europe en bûches ou en bâtons de dimensions très-variables, d'une couleur rouge foncé à l'extérieur, mais presque incolores à l'intérieur. Ils ont une odeur légèrement aromatique et une saveur douce et amère; ils colorent fortement la salive.

Comme ils poussent sur des terrains secs et pierreux, ils sont généralement noueux et tortus.

Bien que ces bois soient depuis longtemps employés comme matières tinctoriales dans les pays où ils croissent, ce n'est que depuis l'importation du bois de Brésil par les Espagnols que leur valeur a été complétement appréciée en Europe.

Le *bois de Brésil*, qui provient du *Cœsalpinia Bresiliensis*, pousse dans les forêts du Brésil et peut être considéré comme le premier de cette classe. Il est devenu assez rare sur le marché, parce qu'il a été coupé en totalité dans les districts qui sont à peu de distance des ports d'embarquement.

Le bois le plus en faveur aujourd'hui est fourni par le *Cœsalpinia Crista;* il est importé de Paraïbo, de Fernambouc et de la Jamaïque sous le nom de *bois de Fernambouc*.

Le *bois de Sainte-Marthe* (en anglais *Peachwood*) provient du *Cœsalpinia Echinata*. Il est importé de Nicaragua; une qualité inférieure vient des forêts de Sierra-Nevada au Mexique.

Le *bois de Sapan* est le produit du *Cœsalpinia Sappan*. Il vient de Siam, du Japon, des Indes et d'autres contrées de l'Orient.

Le *bois de Lima* est un bois de qualité inférieure provenant du Pérou. D'autres bois du genre *Cœsalpinia*, connus sous les noms de *bois de Californie, bois de Bahia, bois de la Jamaïque*, et *bois de Terre-Ferme*, nous viennent aussi de différentes parties de l'Amérique du Sud.

Tous ces bois donnent à peu près les mêmes teintes sur les tissus, soit qu'on les emploie seuls, soit qu'on se serve de mordants; il semblerait donc qu'ils contiennent le même glucoside, qui se trouve décomposé, par des ferments particuliers, en un principe sucré et une matière colorable. L'exactitude de cette assertion est démontrée par les expériences suivantes : Si l'on fait une décoction avec le bois provenant du centre des bûches et qu'on la fasse bouillir avec du tartrate double de potasse et de cuivre (le meilleur réactif du glucose), on n'obtient aucun précipité; si, au contraire, on fait bouillir préalablement cette décoction avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus (qui, on le sait, décomposent les glucosides), on obtient ensuite avec le réactif cupro-potassique un abondant précipité rouge de protoxyde de cuivre, caractéristique de la présence du glucose. D'un autre côté la décoction originale jaune pâle ne donne pas de précipité avec l'acétate de plomb; mais après l'ébullition avec un acide, elle produit avec ce sel un abondant précipité rouge brique. Enfin si, après avoir traité par un acide la décoction concentrée, on neutralise l'acide, elle laisse déposer par refroidissement de beaux cristaux rougeâtres de matière colorante. La décoction originale est incapable de fournir de semblables cristaux.

Le principe colorable, qui semble être le même dans tous ces bois a été extrait pour la première fois du bois de Brésil par M. Chevreul, qui lui a donné le nom de *brésiline*. Il se présente sous forme d'aiguilles presque incolores d'une saveur douce amère.

En 1865, MM. Müller et Cie, de Bâle, confièrent au professeur

Bolley de gros cristaux trouvés au fond de barils dans lesquels on avait conservé pendant fort longtemps de l'extrait liquide de Sapan. Ces cristaux n'étaient autres que de la brésiline souillée par un peu de brésiléine. En les faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool, M. Bolley réussit à obtenir la brésiline à l'état pur, sous forme de prismes rhomboïdaux obliques d'un diamètre d'environ 2m/m,5. Ces prismes sont facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther; ils ont pour formule $C_{22}H_{20}O_7 + 3H_2O$. Un peu au-dessous de 100°, ils perdent leurs trois molécules d'eau.

Suivant E. Kopp (1), cependant, la formule de la brésiline anhydre est $C_{22}H_{18}O_7$ et la relation qui existe entre elle et l'hématoxyline peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Brésiline}}{C_{22}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Hématoxyline}}{C_{16}H_{14}O_6} + \underset{\text{Résorcine.}}{C_6H_6O_2}$$

Il a trouvé que la croûte que l'on obtient en grande quantité dans la fabrication de l'extrait de bois de Brésil contient beaucoup de brésiline et de laque calcaire de brésiline. En traitant cette croûte par l'acide chlorhydrique étendu pour enlever la chaux et faisant bouillir ensuite le résidu avec un mélange d'une partie d'alcool et de huit parties d'eau, on obtient une solution qui, par refroidissement, donne des cristaux de brésiline. On sait que l'extrait de bois de Sapan traité par l'acide nitrique produit de l'acide styphnique qui est identique avec la trinitro-résorcine produite par l'action de l'acide nitrique sur la résorcine. En outre Schreder (2) en faisant fondre de l'extrait de sapan avec de l'hydrate de potasse a obtenu de la résorcine; il s'est produit en même temps de la pyrocatechine et une substance cristallisable, la *sappanine*, à laquelle il a assigné la formule $C_{12}H_{10}O_4, 2H_2O$. Ce corps se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par refroidissement. Il ne présente aucun caractère saillant.

---

(1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, vol. VI, p. 446.
(2) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, vol. V, p. 572.

Lorsqu'on expose à l'air une solution de brésiline, elle prend une teinte rouge vif et se transforme peu à peu par oxydation en *brésiléine*. La transformation peut être beaucoup accélérée en chauffant le liquide, surtout en présence des alcalis. En laissant évaporer la solution, on obtient de belles aiguilles rouges, satinées.

Cette transformation est analogue à celle qu'éprouve l'hématoxyline; elle peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Brésiline}}{C_{22}H_{18}O_7} + O = \underset{\text{Brésiléine.}}{C_{22}H_{16}O_7} + H_2O.$$

La brésiléine est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. On la réduit aisément en brésiline incolore en faisant bouillir sa solution avec du bisulfite de soude.

Suivant Reun, on peut, au moyen de la brésiline, obtenir de la brésiléine cristallisée, par un procédé analogue à celui dont il s'est servi pour transformer l'hématoxyline en hématéine.

Si l'on ajoute de l'acide chromique ou du bichromate de potasse à une solution concentrée de brésiline, le liquide prend une couleur brun foncé et bientôt après il se dépose une laque cramoisi foncé, qui est un composé de brésiléine et d'oxyde de chrome. Ce corps n'est pas très-stable et l'acide chlorhydrique le décompose aisément. Cette réaction rend compte de l'utilité de l'emploi du bichromate de potasse dans la teinture aux bois rouges.

Une décoction de l'un quelconque de ces bois devient jaune ou orangé (suivant la quantité de brésiline ou de brésiléine qu'elle contient), lorsqu'on l'additionne d'un acide.

La conversion de la brésiline en brésiléine est hâtée par la chaleur et cela est important, puisque c'est la brésiléine qui agit dans la teinture. L'accélération est encore plus notable si l'on ajoute au liquide une petite quantité de bichromate ou de chlorate de potasse. Il faut cependant se servir de ces sels avec grande précaution, car si l'on en ajoute une trop grande quantité, il se forme un produit brun résineux, presque insoluble, qui nuit à la vivacité de la couleur. Le même phénomène peut se pro-

duire dans la préparation de l'extrait, si l'opération n'est pas conduite avec soin.

L'addition d'un alcali à une décoction de bois rouge produit une magnifique coloration rouge cramoisi dont la teinte varie suivant les proportions de brésiline et de brésiléine en présence.

Les réactions suivantes serviront à caractériser les décoctions des bois des différentes espèces de *Cœsalpinia :*

Les acides les font passer au jaune plus ou moins orangé, suivant l'espèce et l'état d'oxydation du bois qui a servi à faire la décoction ; au bout d'un certain temps, il se sépare des cristaux, jaunes dans le cas où la décoction n'est que peu oxydée, rouges dans le cas contraire. Il est probable que ces cristaux proviennent du dédoublement du glucoside en sucre et en principe colorable et que cette dernière, étant comparativement peu soluble, se sépare sous forme de cristaux. Un excès d'acide chlorhydrique concentré donne à la coloration une teinte rose vif, mais qui disparaît lorsqu'on étend d'eau le liquide.

Les alcalis, caustiques ou carbonatés, colorent les décoctions en rouge cramoisi.

Le bichromate de potasse, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, colore le liquide en rouge foncé et il se dépose ensuite avec le temps un précipité rouge.

L'acétate neutre de plomb ne produit qu'un léger précipité rougeâtre. La liqueur filtrée, bien que presque incolore, donne à la teinture des teintes plus vives que le liquide primitif lui-même. Il semblerait donc que l'acétate de plomb ne précipite que les matières oxydées et les produits qui nuisent à la vivacité des couleurs.

Le sous-acétate de plomb donne un abondant précipité bleuâtre.

Ces réactions sont suffisantes pour caractériser les décoctions de bois de Brésil et des bois analogues.

Pour préparer un bon extrait commercial de ces bois, il faut les réduire en fragments aussi petits que possible, parce qu'ils cèdent difficilement leur couleur à l'eau ; comme le campêche,

il faut les laisser fermenter et s'oxyder à l'air avant de les traiter par l'eau, mais l'opération n'a pas besoin d'être poussée aussi loin. L'évaporation des solutions doit être également très-rapide et les couleurs obtenues avec l'extrait sont d'autant plus belles que cette opération a été conduite plus vivement. En général, une tonne de bois de sapan donne 2900 litres d'extrait liquide à 2° B., et on les évapore jusqu'au volume de 675 litres, marquant de 5 à 6° B. L'appareil employé pour l'évaporation consiste en une double cuve en cuivre chauffée à la vapeur, dans laquelle se meut un cylindre de cuivre chauffé de même. De cette manière, le liquide est fortement chauffé et la vapeur qui se dégage pendant l'évaporation empêche la réoxydation du liquide. Avec une cuve dont le cylindre a $1^{m},40$ de long, sur $0^{m},75$ de diamètre et fait 12 révolutions par minute, on peut, en donnant à la vapeur une pression de $13^{kil}.5$, amener en 10 heures 2900 lit. de liquide à un volume de 675 litres.

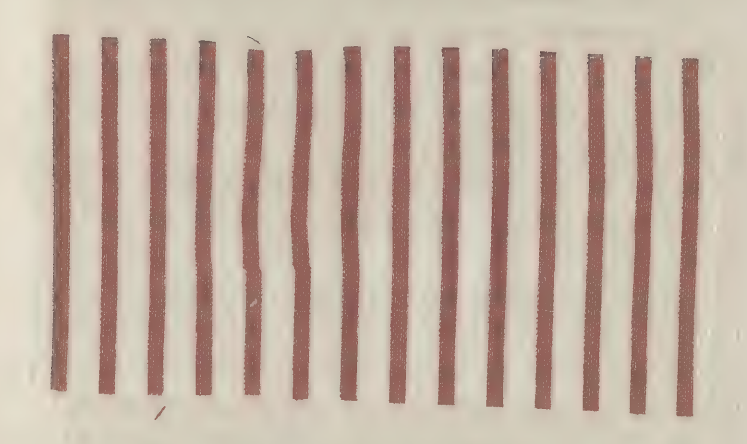
Lorsque le bois finement effilé a été abandonné pendant un an à la lumière du jour, il ne contient plus de matière colorante.

Le procédé de Dingler, pour la préparation de l'extrait de bois de Brésil, donne, paraît-il, de bons résultats. Il consiste à ajouter, par mètre cube de bois effilé, 2 kilog. de gélatine dissous dans l'eau et à laisser le tout fermenter pendant quelques jours. Le bois ainsi traité donne un extrait plus riche que celui obtenu par le procédé ordinaire ; il est possible que la gélatine aide à la décomposition du glucoside et que l'ammoniaque produite par la putréfaction de cette matière azotée facilite l'oxydation de la brésiline.

Il y a quelques années, M. Peak a trouvé qu'en ajoutant une petite quantité de chlorate de potasse à l'extrait chaud, on accroît considérablement son brillant et on lui donne plus de valeur pour l'imprimeur, à cause de la vivacité des teintes qu'il produit.

Ces extraits donnent avec les mordants de fer et d'alumine des couleurs analogues à celles que l'on obtient avec la garance :

des violets avec les sels de fer, des rouges avec les sels d'alumine et des puces avec un mélange des deux; on les emploie principalement pour obtenir des roses et des rouges vapeur. Pour cela, on ajoute à l'extrait de l'acétate d'alumine, du chlorure d'étain et de l'acide oxalique ou de l'acétate de cuivre et on imprime sur un tissu préparé comme nous l'avons indiqué, puis on vaporise. La solidité des couleurs ainsi produites est notablement accrue par l'addition d'un peu de sumac à la solution de l'extrait. L'échantillon suivant, dû à l'obligeance de M. K. Kœchlin, donnera une idée de l'effet obtenu avec le bois de Brésil.



ROSE AU BOIS DE BRÉSIL.

Ces extraits sont encore employés conjointement avec le quercitron pour la production des genres garancine bon marché. Ces étoffes de qualité inférieure se distinguent des indiennes de bonne qualité au moyen d'un bain de savon chaud qui détruit presque entièrement la couleur des premières, tandis qu'il n'altère presque pas les secondes. Les bois eux-mêmes sont quelquefois employés pour falsifier la garancine.

Avant de quitter ce sujet, nous indiquerons que les décoctions de ces bois donnent de très-belles laques roses, fort employées par les décorateurs et les fabricants de papiers peints sous les

noms de laques de Venise, de Florence ou de Berlin. La plupart de ces laques sont obtenues en saturant une décoction concentrée de bois avec un mélange de craie, d'amidon et d'un peu d'alun, façonnant cette pâte en gâteaux et faisant sécher. La laque de Venise, qui est la plus estimée, se prépare en mélangeant une décoction de bois de Brésil avec de l'alumine en gelée et de la gélatine; on avive la teinte par l'addition d'un peu de solution d'alun et on dessèche la masse. Si l'on veut avoir une laque violette, on ajoute au mélange, avant de le faire sécher une certaine quantité de savon.

L'encre rouge ordinaire se prépare aussi en ajoutant un peu d'alun et d'acide à une décoction de bois de Brésil.

Bois de Santal, Barwood et *Camwood.* Les matières colorantes de la classe suivante, presque insolubles dans l'eau, proviennent de différentes variétés du genre *Pterocarpus*. Cet arbre croît dans les régions tropicales de l'ancien et du nouveau continent.

Le *bois de Santal* est fourni par le *Pterocarpus Santalinus*, il est fort employé dans l'Inde comme matière tinctoriale. Il nous vient des Indes orientales, de Ceylan, de Madagascar et des côtes Malabar et de Coromandel, sous forme de grosses bûches compactes et dures, d'une couleur rouge terne. On l'emploie plus sur le Continent qu'en Angleterre; il cède à l'alcool environ 16 % de matière colorante insoluble dans l'eau.

Le *Barwood* est le bois d'un bel et grand arbre, le *Baphia-Nitida* qui croît en grandes quantités à Sierra-Leone. Il cède environ 23 % de matière colorante à l'alcool, mais très-peu à l'eau froide et seulement 7 % à l'eau bouillante. L'acide acétique et les alcalis dissolvent son principe colorant.

Le *Camwood* ou *Kambe wood* est un bois de teinture peu différent des deux précédents. Il vient aussi de la côte occidentale de l'Afrique. Comme son prix est plus élevé que celui du barwood, il est peu employé et les propriétés de sa matière colorante ont été peu étudiées.

Les principes colorants que contiennent ces trois espèces de

bois de teinture semblent être fort analogues, sinon identiques. Ils se développent seulement avec le temps, car on ne les trouve pas dans les jeunes branches, tandis qu'ils existent en grande quantité dans le tronc. Pelletier a le premier isolé la matière colorante du Santal sous forme de résine rouge. Pressier affirme l'avoir obtenue sous forme de masse cristalline blanche, en mêlant de l'oxyde de plomb hydraté avec une solution éthérée du bois, lavant bien la laque ainsi formée et la décomposant ensuite par l'hydrogène sulfuré; le produit dissous dans l'éther donna par évaporation une masse cristalline blanche.

Suivant Meier, le bois de Santal contient quatre principes solubles et deux insolubles dans l'eau, *l'Acide santalique* et la *Santaline*. Il prépare cette dernière en épuisant le bois par l'éther; par évaporation, la solution donne des cristaux de santaline impure. Ces cristaux lavés à l'eau sont redissous dans l'alcool et précipités par l'acétate de plomb. Le composé plombique est alors lavé à l'alcool bouillant et décomposé par l'acide sulfurique étendu. Le liquide, filtré et évaporé, fournit la santaline sous forme de petits cristaux rouges brillants ayant pour formule $C_{15} H_{14} O_5$.

La santaline constitue le principe colorant du bois de Santal; elle est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Ce dernier dissolvant cède la matière colorante à l'albumine, et c'est là un fait important qui pourra un jour être utilisé dans la pratique. La santaline est très-soluble dans les solutions alcalines qu'elle colore en rouge violet, les acides précipitent dans ces liqueurs la matière colorante sous forme de flocons rouges.

D'après Bolley, le bois de santal renfermerait deux principes différents dont l'un contiendrait deux équivalents d'hydrogène de moins que l'autre et serait par suite plus oxydé.

Weidel (1), qui a récemment étudié la nature des principes

(1) Zeitschrift für Chemie. [2] VI, 83.

colorants du bois de santal a réussi a en isoler deux à l'état cristallin. Il a donné à l'un le nom de *Santal,* il est incolore et probablement identique avec la santaline de Preisser. L'autre a été nommé par lui *Santaline;* c'est un composé rouge vif, qui n'est sans doute, autre chose que la santaline étudiée par Meier, Westermann et Hæffely.

Le *Santal* s'obtient en traitant le bois par une solution alcaline faible et neutralisant ensuite le liquide par l'acide chlorhydrique qui produit un précipité. Une fois recueilli, lavé et desséché, ce précipité est traité par l'éther. On mélange alors la solution éthérée avec de l'alcool et on abandonne le tout à l'évaporation spontanée. Au bout de quelques jours, il s'est déposé des cristaux presque incolores de santal et il n'y a plus qu'à les laver avec un peu d'alcool pour les avoir parfaitement purs.

Le santal cristallise, dans l'alcool bouillant, en lames incolores brillantes, ayant pour formule $2\,C_8H_6O_3 + 3\,H_2O$. Ces cristaux sont insipides, inodores, insolubles dans l'eau, le bisulfure de carbone, la benzine et le chloroforme; ils sont peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. La solution alcaline de santal est jaune-pâle, elle devient rapidement rouge au contact de l'air et donne un précipité rouge avec les sels de chaux et de baryte. Sa solution alcoolique prend une teinte rouge foncé sous l'influence du perchlorure de fer. Fondu avec de la potasse caustique, le santal donne de l'acide protocatéchique, d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Santaline.}}{C_8H_6O_3} + O_3 = \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C_7H_6O_4} + CO_2$$

Mille parties de bois contiennent trois parties de santal.

Si l'on épuise par l'éther du bois de santal déjà traité par les alcalis, et que l'on évapore la solution éthérée, il se dépose une substance rouge qui cristallise à mesure que l'éther s'évapore. Elle est d'une belle couleur écarlate avec un reflet métallique vert; c'est la *Santaline* de Weidel. Il lui assigne pour formule

$C_{14}H_{12}O_4$ qui ne diffère de celle de l'alizarine que par 4 équivalents d'hydrogène en plus. Cette santaline est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool et l'éther, elle communique aux alcalis une teinte rouge violacé.

On voit, d'après cette courte description que l'on ne connaît que très-imparfaitement les principes colorants contenus dans le bois de santal et les bois analogues.

Le bois de santal est employé, principalement sur le continent pour donner un fond (1) à des tissus de laine que l'on veut teindre ensuite en indigo. C'est ainsi que l'on obtient un très-beau bleu, le *bleu de Nemours*, qui présente une nuance violette à la lumière réfléchie. On s'en sert aussi pour produire sur laine et coton un rouge foncé, que l'on transforme ensuite en un beau brun par un passage en bichromate de potasse. Avec le sumac, le bois de santal produit des bruns foncés, et avec le fustet des bruns clairs.

Le barwood a été importé en Europe par les Portugais, il est maintenant fort employé en Angleterre pour la production sur écheveaux de coton d'un beau rouge orangé connu sous le nom de *Mock Turkey red* (imitation de rouge turc). Cette couleur cependant n'est ni aussi brillante, ni aussi bon teint que le véritable rouge turc ; on l'en distingue aisément, parce qu'elle cède une partie de sa matière colorante au savon et prend en même temps un ton violet.

Cette imitation de rouge d'Andrinople s'obtient en maintenant pendant quelque temps les écheveaux dans une décoction chaude de sumac, et les lavant d'abord à l'eau froide, puis à l'eau chaude ; on les place ensuite dans un bain contenant le barwood en poudre et que l'on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que l'on ait obtenu la teinte voulue.

---

(1) Cette expression désigne l'application sur un tissu d'une couleur destinée à communiquer une teinte particulière à une matière colorante qui doit y être appliquée ensuite.



IMITATION DE ROUGE TURC (1).

Le barwood est encore souvent employé, mélangé à d'autres bois pour teindre la laine en brun et en d'autres nuances foncées.

Les usages du camwood sont les mêmes que ceux du barwood, et, de l'avis d'un grand nombre de personnes, il donne des couleurs plus vives et meilleur teint que celles produites au moyen du barwood.

Voici le tableau des réactions qui peuvent servir à caractériser les solutions alcooliques des bois de santal et de barwood :

Eau distillée ajoutée en grande quantité.	Produit une forte opalescence jaune. Le précipité se redissout par l'addition d'un alcali fixe et la liqueur prend alors une teinte vineuse foncée.
Chlore.	Décoloration et formation d'un précipité floconneux jaune brun, ressemblant à du peroxyde de fer hydraté et qui monte bientôt à la surface du liquide.

(1) Cet échantillon est dû à l'obligeance de MM. Wood et Wright.

Gélatine.	Précipité floconneux jaune brun.
Alcalis solubles.	Le liquide devient cramoisi foncé ou violet.
Eau de chaux.	Abondant précipité rouge-brun.
Acide sulfurique.	Fait virer la couleur au rouge de cochenille.
Hydrogène sulfuré.	Agit comme l'eau.
Protochlorure d'étain.	Précipité rouge-sang.
Bichlorure d'étain.	Précipité rouge brique.
Protosels de fer.	Coloration violette et précipité violet abondant.
Persels de fer ou de cuivre.	Coloration et précipité d'un brun rouge intense.
Sels d'alumine.	Troublent seulement le liquide.
Sels de plomb.	Précipité gélatineux violet foncé.
Bichlorure de mercure.	Précipité rouge vif.
Nitrate d'argent.	Précipité rouge brun.
Sulfate de zinc.	Précipité floconneux rouge vif.
Émétique.	Abondant précipité cerise foncé.
Sels de bismuth.	Coloration cramoisi vif.

Le camwood diffère des bois précédents dans les deux réactions suivantes :

Sels de plomb.	Précipité rouge orangé vif.
Sels d'alumine.	Belle coloration rouge.

Il y a encore deux autres espèces de bois de teinture qui se rapprochent de ceux que nous venons d'étudier ; l'un, le *caliatour* ou cariatour vient des Indes orientales, il donne des couleurs plus brillantes que le bois de santal lui-même ; l'autre, le *bois de Madagascar* vient de l'île qui lui donne son nom, mais seulement en très-petite quantité.

Sorgho. Le *Sorgho*, *Sorghum saccharatum* est la canne à sucre de Chine. C'est une plante ressemblant assez au maïs. Il fut semé en France pour la première fois en 1853, et depuis lors on a continué à le cultiver dans ce pays, ainsi qu'en Allemagne, pour la quantité de sucre qu'il fournit.

Lorsqu'on soumet à la pression la moëlle de cette plante, on obtient un jus qui, abandonné à la fermentation ou traité à l'ébullition par l'acide sulfurique étendu, fournit une matière colorante rouge; cette substance a reçu les noms de *purpuroléine, carmin de sorgho* ou *rouge de sorgho.*

D'après MM. Sicard, Itier et Joulie, l'enveloppe des fruits contient deux autres principes colorants, la *sorghotine* et la *sorghine.*

Le Dr Winter a retiré du sorgho une substance que l'on peut employer comme matière tinctoriale rouge. Il fait fermenter les tiges de la plante jusqu'à ce qu'elles soient colorées en rouge brun. Lorsqu'elles sont sèches, il les coupe en petits fragments et les traite par une solution alcaline étendue; en traitant par l'acide sulfurique le liquide ainsi obtenu, il se forme un précipité rouge floconneux. Cette couleur se fixe sur la laine et la soie au moyen d'un mordant d'étain, elle est connue sous le nom de rouge badois.

Les Chinois emploient la matière colorante du sorgho pour produire des teintes qui ont l'apparence du rouge turc.

L'écorce de cette plante contient un principe jaune auquel on a donné le nom de *xantholéine.*

Orcanette. L'*orcanette* est la racine de l'*Anchusa tinctoria*; elle vient principalement du Levant et de l'Allemagne du Sud, et contient un principe colorant auquel Pelletier, qui l'a isolé le premier, a donné le nom d'*Acide anchusique* ou d'*Anchusine.*

Bolley et Wydler, qui ont étudié cette racine, il y a un certain nombre d'années, en ont retiré la matière colorante sous forme d'une belle résine rouge, à laquelle ils ont assigné la formule un peu douteuse $C_{35}H_{40}O_8$.

Pour préparer ce corps, on chauffe d'abord la racine avec de l'eau pour enlever toutes les substances solubles dans ce liquide, puis on la dessèche et on l'épuise par l'alcool. La solution alcoolique est violette; on l'acidule légèrement par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on traite le résidu par l'éther.

La solution éthérée donne, par évaporation, l'anchusine sous forme d'une masse résineuse rouge.

L'anchusine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et très-soluble dans l'éther, le bisulfure de carbone, l'essence de térébenthine et les huiles fixes.

L'orcanette était employée autrefois pour produire sur les tissus différentes teintes de violet et de lilas, mais son instabilité à la lumière l'a fait abandonner presque complétement. Elle est employée surtout en pharmacie pour colorer certains médicaments, en parfumerie pour colorer les huiles et les pommades, et dans les ménages pour donner une légère teinte rose au lait de chaux qui, en Angleterre surtout, sert à peindre en blanc les murs des chambres des chaumières.

La solution alcoolique d'anchusine donne une coloration bleue avec les alcalis, un précipité violet rougeâtre avec le bichlorure d'étain, un précipité cramoisi avec le protochlorure d'étain et un précipité violet bleuâtre avec l'acétate d'alumine.

Œnoline ou *principe colorant des vins rouges*. M. Glénard a isolé cette substance en se servant du procédé suivant : on ajoute au vin du sous-acétate de plomb qui donne naissance à un précipité bleu, on recueille ce précipité, on le lave et on le dessèche à 100°, puis on le traite dans un appareil à déplacement, d'abord par de l'éther anhydre saturé d'acide chlorhydrique, puis par de l'éther seul. On évapore à siccité les solutions ainsi obtenues, on traite le résidu par l'alcool et en concentrant et additionnant d'eau la solution alcoolique qui en résulte, on obtient l'œnoline sous forme d'un précipité rouge floconneux.

L'œnoline ainsi préparée est insoluble dans l'éther et la benzine, peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool, sa solution dans ce dernier liquide devient brune lorsqu'on la fait bouillir pendant quelque temps au contact de l'air. La formule assignée à l'œnoline est $C_{10}H_{10}O_5$.

Il paraîtrait qu'il existe aussi dans les vins une matière colorante bleue, soluble dans les acides acétique et butyrique et qui

devient verte au contact des alcalis. Plusieurs chimistes la regardent comme identique avec la cyanine des fleurs.

Carthame ou *saflor*. Bien que cette matière colorante ait perdu beaucoup de sa valeur depuis la découverte des couleurs d'aniline, elle est cependant fort employée dans le Lancashire pour la production de couleurs roses particulières destinées au marché indien. On l'emploie aussi pour donner au cordonnet rose sa couleur caractéristique, et quoique l'on puisse produire des roses d'aniline à meilleur marché, on n'a pas réussi à remplacer, dans la teinture du cordonnet, le carthame par les couleurs d'aniline, parce qu'avec ces dernières, il est impossible d'arriver exactement à la teinte que donne le carthame, et que recherchent tout spécialement ceux qui se servent de cet article.

Le carthame est la fleur d'un chardon particulier, le *Carthamus tinctorius* qui est originaire de l'Egypte et du Levant, mais que l'on cultive actuellement en France, en Espagne, en Allemagne, en Italie, en Hongrie, en Russie dans les provinces voisines du Caucase, dans les Indes et dans l'Amérique du Sud.

En Espagne et en France, les fleurons formant les têtes des chardons sont cueillis et séchés à l'ombre.

En Egypte et dans l'Inde, on arrose les plantes matin et soir pendant plusieurs jours avant de recueillir les fleurons, puis on fait la cueillette de ces derniers, on les exprime, on les lave à l'eau froide pour enlever les principes inutiles, on les agglomère par une légère pression, sous forme de petits gâteaux et enfin on les dessèche à l'ombre. Cette sorte de carthame a une valeur moitié plus grande que celles des autres qualités.

Le carthame ainsi préparé ne contient que de trois à six millièmes de la matière colorante à laquelle il doit son pouvoir tinctorial. Cette matière colorante porte le nom de *carthamine* ou *acide carthamique*. Elle est accompagnée dans la fleur de deux principes jaunes, l'un soluble, l'autre insoluble dans l'eau.

D'après M. Salvetat, la composition du carthame est la suivante :

Matière colorante jaune, soluble dans l'eau. . .	de	26,1	à	36,0
Carthamine.	de	0,3	à	0,6
Matière extractive.	de	3,6	à	6,5
Albumine.	de	1,5	à	8,0
Substance cireuse.	de	0,6	à	1,5
Cellulose.	de	38,4	à	56,0
Silice.	de	1,0	à	8,4
Alumine et oxyde de fer.	de	0,4	à	1,6
Oxyde de manganèse	de	0,1	à	0,5

En outre, le carthame contient toujours une certaine proportion d'acide pectique.

Pour préparer l'acide carthamique, on introduit le carthame dans des sacs et on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que l'on ait enlevé toute la matière colorante jaune qu'il contient. On le fait ensuite macérer pendant deux heures dans de l'eau dans laquelle on a dissous, pour 100 parties de carthame employé, 15 parties de carbonate de soude cristallisé. On soutire alors le liquide, on y plonge des écheveaux de coton et on l'additionne de jus de citron, de jus de limons ou d'acide citrique. La carthamine mise en liberté par l'acide se fixe alors sur la fibre. Jusque-là le procédé est le même que celui qui sert à teindre les tissus et les écheveaux. Mais lorsque l'on veut isoler la carthamine, il est nécessaire de laver les écheveaux et de les traiter une seconde fois par une solution faible de carbonate de soude. Ce liquide laisse sur la fibre la seconde matière colorante jaune. La solution ainsi obtenue est acidulée par de l'acide tartrique, et la carthamine se précipite sous forme de poudre amorphe d'un rouge vif. On peut la purifier davantage en la dissolvant dans l'alcool et la précipitant ensuite par une addition d'eau. C'est de cette façon qu'est préparé l'extrait de carthame du commerce, seulement on n'a pas recours dans cette préparation à la seconde purification au moyen de l'alcool, on se contente de mélanger la poudre rouge avec une

petite quantité d'eau. Desséché et mélangé avec un peu de talc, il constitue le fard connu sous le nom de rouge végétal.

Suivant Schlieper (1), la carthamine a pour formule $C_{14}H_{16}O_7$. Une solution de ce composé desséchée sur une surface blanche polie laisse un enduit rouge par transparence, qui, vu par réflexion, présente le reflet vert des cantharides. La carthamine est insoluble dans l'eau et l'éther, mais soluble dans l'alcool. Lorsqu'on les additionne d'acide sulfurique, nitrique ou chlorhydrique, ses solutions deviennent jaunes. Les alcalis les font virer aussi au jaune ou à l'orangé et la matière colorante s'altère rapidement à l'air; elle est aussi altérée lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau ou de l'alcool. C'est en raison du peu de stabilité de cette couleur et de la facilité avec laquelle elle est détruite par les acides ou les alcalis, que l'on a pu avec succès substituer les roses d'anilines aux roses si délicats produits par le carthame.

Pour isoler la matière colorante jaune dont nous avons parlé plus haut, on acidifie légèrement par l'acide acétique l'extrait aqueux de carthame et on l'additionne d'acétate de plomb. Il se forme un précipité que l'on sépare par filtration, et au liquide filtré on ajoute un léger excès d'ammoniaque qui produit un précipité jaune. Ce précipité recueilli et lavé est ensuite décomposé par l'acide sulfurique dilué. On élimine le sulfate de plomb qui s'est formé et on évapore la solution aqueuse, à l'abri du contact de l'air. La matière colorante jaune ainsi obtenue a pour formule, d'après Schlieper, $C_{16}H_{20}O_{10}$. Elle devient brune au contact dé l'air.

La substance jaune insoluble dans l'eau n'a pas été étudiée.

Il existe un extrait particulier de carthame fort employé en teinture; mais sa préparation est tenue secrète. Sa valeur consiste en ce fait, que la carthamine a été rendue soluble dans l'eau.

Cet extrait, tout comme le carthame lui-même, est employé

(1) Annales de Chimie et de Pharmacie LVIII, 362.

pour teindre la soie, le coton, le lin en différentes teintes de rouge et de rose. On l'emploie aussi pour produire des tons écarlates; dans ce cas, on teint d'abord le tissu en rocou, puis on lave et on teint en carthame.

Lorsque l'on traite du carthame, d'abord par des solutions faibles de carbonate de soude, puis par des liqueurs alcalines de plus en plus concentrées, on observe que les premières solutions ainsi obtenues donnent à la teinture des tons plus vifs et plus purs que ceux produits par les dernières liqueurs. Les teinturiers ont utilisé cette remarque en donnant d'abord un fond au tissu à l'aide des solutions les moins pures, puis les finissant par une immersion dans les liqueurs les moins alcalines et les plus pures.

CHAPITRE V.

INDIGO.

Cette importante matière tinctoriale était employée dans l'Inde et en Egypte longtemps avant l'ère chrétienne. Elle était connue aussi des Romains, bien qu'ils ne s'en servissent que dans la peinture, attendu qu'ils ignoraient les moyens de la rendre soluble, et par suite de la fixer sur les tissus. Ce n'est que depuis le seizième siècle, c'est-à-dire depuis l'époque de la découverte de la route des Indes en doublant le cap de Bonne-Espérance, que l'indigo est connu d'une manière générale en Europe. Son application dans l'art de la teinture fut cependant retardée par l'opposition que lui firent ceux qui se livraient à la culture du pastel; ils amenèrent les gouvernements français, anglais et allemand à promulguer plusieurs édits pour en interdire l'usage ; on se fera une idée de la sévérité de ces actes par ce fait qu'en France un édit de Henri IV condamnait à la peine de mort « tous ceux qui emploieraient la drogue pernicieuse appelée aliment du diable. » Ce n'est que depuis 1737, que les teinturiers français ont le droit de se servir de l'indigo sans restrictions.

Les plantes qui fournissent l'indigo n'appartiennent pas toutes à la même famille, mais les plus importantes sont des légumineuses du genre *indigofera*. Les espèces qui sont le plus estimées et dont la culture est la plus répandue sont l'*indigofera tinctoria*, l'*indigofera disperma*, l'*indigofera anil* et l'*indigofera argentea*. Parmi celles que l'on cultive en moins grande quantité, nous mentionnerons les *indigofera pseudo-tinctoria*, *hirsuta*, *sericea*, *cytisoïdes*, *angustifolia*, *trifoliata*, *glabra*, *glauca*, etc. Ces plantes semblent être originaires du royaume de Cambaja ou Guzerat, mais on les cultive également dans

l'Indoustan, en Chine, à Java et dans toutes les Indes orientales, leur culture a été introduite par les Espagnols dans les Indes occidentales et l'Amérique du Sud. L'*indigofera argentea* est cultivée surtout en Egypte et en Arabie. L'*Indigofera tinctoria* (Fig. 5) est l'espèce la plus généralement cultivée; on en sème les graines soit au printemps, soit à l'automne suivant la variété de la plante, la nature du sol et les facilités plus ou moins grandes d'arrosage. C'est une plante herbacée, présentant une tige unique d'une hauteur de 1 mètre à 1 mètre 50, et d'environ de la grosseur d'un doigt. On coupe la plante au mois de juin ou de juillet lorsqu'elle est en pleine floraison; elle repousse alors rapidement et peut fournir la même année une seconde et une troisième coupe. Une fois coupée, on en fait des bottes qui sont portées à l'*indigoterie* pour être travaillées immédiatement.



Fig. 5.

Comme la matière colorable existe principalement dans les feuilles, la valeur de la récolte dépend à peu de chose près de la quantité de feuilles que portent les plants.

Au Bengale, les indigoteries ou factories contiennent d'ordinaire deux rangées de cuves, ces cuves sont tellement disposées que le fond de celles d'une des rangées est au même niveau que la partie supérieure de celles de l'autre rangée. Chaque rangée compte de 15 à 20 cuves carrées de $1^{m},50$ de côté sur 1 mètre de profondeur, elles sont en briques et garnies de ciment. On aligne dans chacune des cuves supérieures environ cent bottes de plantes que l'on maintient fortement pressées au moyen de lourds madriers; cette compression est essentielle au succès de l'opération. On fait alors couler de l'eau dans les cuves de façon que les plantes se trouvent complétement submergées. Il se produit aussitôt une fermentation qui dure de 9 à 14 heures suivant la température de l'atmosphère. De temps en temps, on prélève au fond des cuves une

petite quantité de liquide pour voir où en est l'opération. Si le liquide présente une teinte jaune paille-clair, il donnera un produit plus pur, mais moins abondant que s'il est d'une couleur jaune-d'or. On fait alors passer le liquide dans les cuves inférieures; des hommes nus entrent dans ces cuves et agitent le liquide au moyen de sortes de battes en bois. L'agitation peut se faire aussi mécaniquement à l'aide d'une roue à palettes.

Chaque cuve exige 17 ou 18 hommes travaillant pendant trois ou quatre heures.

Pendant cette opération le liquide prend une teinte verdâtre, et l'indigo se sépare en flocons. On laisse reposer pendant une heure, on décante le liquide clair et on fait passer la bouillie d'indigo dans un récipient séparé. On la monte ensuite, au moyen d'une pompe, dans une sorte de chaudière où on la fait bouillir pendant quelques instants, pour prévenir une seconde fermentation qui altérerait le produit en donnant naissance à une matière brune. On laisse reposer pendant vingt heures, puis on fait bouillir de nouveau pendant trois ou quatre heures et on jette le tout sur de grands filtres disposés au-dessus de cuves en pierre de $6^m,50$ de longueur, sur $1^m,80$ de largeur et 90 centimètres de profondeur. On construit ces filtres en plaçant en travers des cuves des bambous sur lesquels on étend des nattes serrées, puis une forte toile. La majeure partie de l'indigo reste sur les filtres sous forme de pâte bleue ou presque noire, que l'on introduit dans de petits moules carrés en bois, percés d'un trou dans le fond et garnis d'un morceau de forte toile. On recouvre chacun de ces moules d'un morceau d'étoffe, puis d'un couvercle en bois percé de trous, de dimensions telles qu'il puisse pénétrer exactement dans la boîte et on soumet le tout à une pression graduée. Lorsqu'on a ainsi enlevé à la pâte le plus d'eau possible, on enlève les couvercles et on laisse sécher lentement dans de vastes hangars tenus soigneusement à l'abri des rayons solaires. Une fois sec l'indigo est prêt à être livré au commerce. Une cuve donne de 18 à 25 kilog. d'indigo. Les meilleures qualités d'in-

digo sont en général fabriquées par des Européens qui apportent à cette préparation plus de soin que les indigènes. Quelques fabricants, pour faciliter la précipitation, ajoutent un peu d'eau de chaux au liquide qui vient d'être oxydé par l'agitation. Enfin, M. J. Sayers, résidant à Djocjocarta, dans l'île de Java, ajoute de l'ammoniaque au liquide pendant la fermentation, il obtient, paraît-il, ainsi une matière colorante plus pure.

Les autres plantes qui produisent de l'indigo sont plus employées pour teindre directement en bleu que pour la préparation de l'indigo. Les plus importantes sont le *pastel* ou *guède, Isatis tinctoria,* dont la culture était jadis très-répandue en Europe; le *Polygonum tinctorium* et le *Herium tinctorium*; l'*Asclepias tingens* (de la famille des Asclépiadées); l'*Eupatorium tinctorium* (Composées); le *Galega tinctoria* (Légumineuses); et quelques espèces d'orchidées qui, lorsqu'on les coupe, présentent une section qui devient bleue à l'air.

La guède, vouède ou pastel (fig. 6) est une plante bisannuelle de la famille des crucifères. On en recueille les feuilles dans le mois de juin de la seconde année, lorsque les inférieures commencent à se faner. Les feuilles ainsi enlevées sont remplacées par d'autres, et la plante peut ainsi fournir une seconde récolte. On lave rapidement et on dessèche ces feuilles, et on s'en sert directement pour teindre, ou bien on en fait une pâte avec de l'eau, on dispose cette pâte en tas d'un mètre de haut et, au bout de quinze jours, on la façonne en balles d'un petit diamètre, que l'on sèche. Quelquefois la masse traitée une seconde fois par un peu d'eau est soumise à une nouvelle fermentation, pendant laquelle il se produit de l'ammoniaque.

Le produit ainsi obtenu porte le nom de pastel. Les meilleures qualités de pastel viennent de Provence, du Languedoc et de Normandie. En Allemagne, on se sert presque exclusivement du pastel de Thuringe. Le pastel est fréquemment employé en teinture mélangé avec l'indigo; un certain nombre de fabricants considèrent, en effet, ce mélange comme indispensable à la production des teintes les plus belles. Les balles de

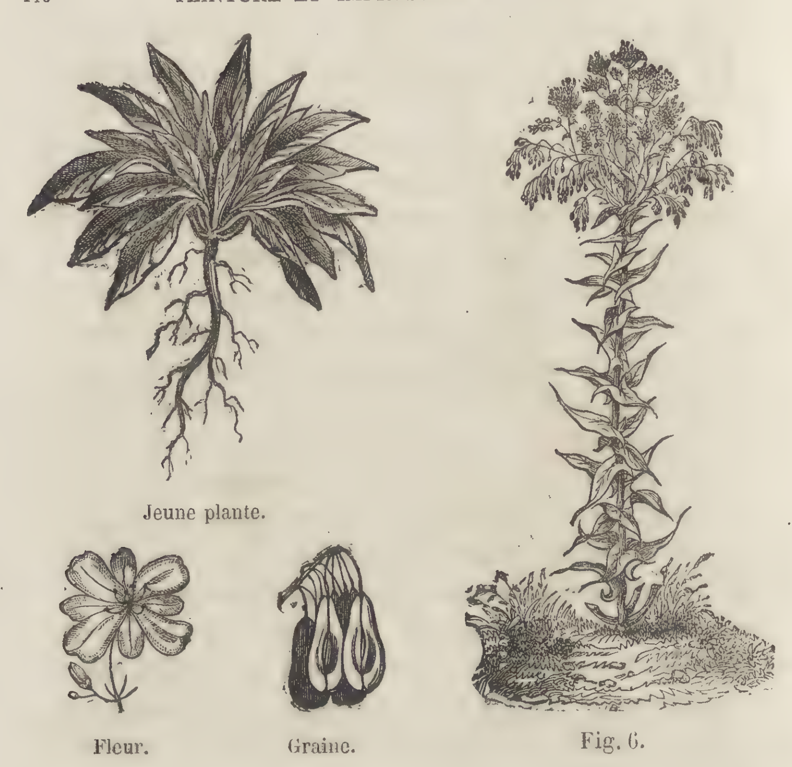


Fig. 6.

pastel sont légères, d'une odeur nauséabonde, et d'une teinte verte ou jaune verdâtre. Lorsqu'on les coupe, elles doivent présenter une section grasse et luisante; frottées sur du papier, elles doivent laisser une trace verte. Leur pouvoir tinctorial s'accroît lorsqu'on les conserve pendant un certain temps.

L'*Isatis indigotica, Tein-hoa, Tein-ching,* est cultivé dans la plupart des provinces de Chine, il sert à la préparation d'une sorte d'indigo que l'on vend sous forme de pâte visqueuse. Desséchée, cette pâte présente une couleur noirâtre et sert à la production du bleu de Canton.

Le *Polygonum tinctorium* (fig. 7) est une plante herbacée de la famille des Polygonées, elle est originaire de la Chine où les feuilles servent à préparer une variété fort estimée d'indigo. On s'en sert aussi pour teindre directement. On a maintes fois essayé d'acclimater cette plante en Europe, mais, quoi qu'elle



Fig. 7.

se soit bien développée, elle n'a jamais fourni un rendement en indigo suffisant pour couvrir les frais de culture, et le fait a d'ailleurs été démontré clairement en 1837 par plusieurs chimistes.

L'indigo, extrait des différentes espèces d'indigofera, varie beaucoup, aussi bien sous le rapport de la quantité d'indigo pur qu'il contient que sous celui de son pouvoir tinctorial. Ces variations sont encore accrues par les différences de climat et par les soins apportés à la fabrication. Il en résulte que l'on trouve dans le commerce un grand nombre de qualités d'indigo : les meilleures sont les indigos de Java, du Bengale et de Guatémala.

Il y a vingt ans, on n'avait encore aucune donnée certaine sur l'état sous lequel la matière colorante existe dans l'indigofera, ni sur les changements qu'elle éprouve pendant les procédés d'extraction. Chevreul avait avancé, depuis bien des années, que l'indigo était tenu en solution dans la plante à

l'état d'indigo blanc par les liquides végétaux, et qu'au contact de l'air cet indigo blanc absorbait de l'oxygène et se convertissait en indigo bleu.

Ce ne fut cependant qu'en 1855, que les travaux de Schunck firent connaître la véritable nature des réactions chimiques qui ont lieu dans la préparation de l'indigo. Dans un mémoire publié à cette époque et dans deux autres qui suivirent, en 1857 et 1865, Schunck démontra que l'indigofera, de même que la garance et les bois de teinture, contient son principe colorant, l'indigotine, sous la forme d'un glucoside auquel il donna le nom d'*indican*, Schunck exprime comme il suit la formule de l'indican et la décomposition qu'il éprouve.

$$\underset{\text{Indican}}{C_{26}H_{31}AzO_{17}} + \underset{\text{Eau}}{2H_2O} = \underset{\text{Indigotine (1)}}{C_8H_5AzO} + \underset{\text{Indiglucine (sucre).}}{3\,C_6H_{10}O_6}$$

Dans ses recherches sur ce corps, Schunck a opéré sur l'*Isatis tinctoria* ou pastel qui contient le même principe colorant que les différentes espèces d'indigofera, et qui est la seule plante à indigo, croissant naturellement en Angleterre. Voici comment il a opéré pour démontrer que l'indican existe tout formé dans la plante et n'est produit ni par une modification chimique des liquides végétaux, ni par l'action des réactifs employés (2).

Les feuilles de pastel desséchées furent traitées par l'éther, et la solution éthérée versée dans un grand flacon dans lequel elle fut agitée avec la moitié de son volume d'eau froide. La couche d'éther fut alors séparée de la couche aqueuse et cette dernière, qui consistait en une solution étendue du principe colorable, agitée successivement avec de nouvelles quantités de l'extrait éthéré; le liquide aqueux prit ainsi une couleur jaune. L'éther qu'il contenait encore fut chassé par évaporation spontanée, et le liquide fût ensuite concentré en l'abandonnant

(1) Cette formule devrait être doublée. — Éditeurs.

(2) Literary Philosophical Society of Manchester 1855. XII, 192.

dans une cloche sur l'acide sulfurique. Le résidu consistait en indican presque incolore qui, sous l'action de l'acide sulfurique produisit de l'indigo bleu.

En 1857, Schunck publia, pour la préparation de l'indican pur le procédé suivant (1) :

On réduit en poudre les feuilles de pastel desséchées et on les tamise avec soin, puis on les épuise par l'alcool dans un appareil à déplacement. A la solution ainsi obtenue on ajoute un peu d'eau et on concentre aussi rapidement que possible, à la température ordinaire, en faisant passer sur la surface du liquide, au moyen d'un appareil particulier un rapide courant d'air.

Au bout de quelques heures, on obtient un résidu vert foncé consistant en une matière grasse et un principe colorant vert; sur ce résidu surnage un liquide brun-clair. On décante ce

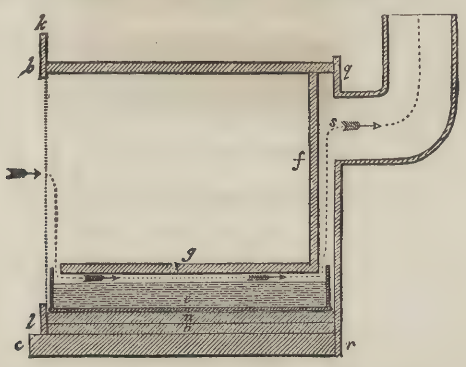


Fig. 8.

liquide, on le filtre, on l'agite avec de l'oxyde de cuivre fraîchement précipité et on filtre de nouveau. On précipite par l'hydrogène sulfuré le cuivre en solution, et l'on obtient un liquide jaune-paille que l'on évapore dans l'appareil à courant d'air précédemment mentionné. Le sirop brunâtre ainsi obtenu est traité par l'alcool froid pour enlever les produits d'une

(1) Literary Philosophical Society of Manchester XIV, 184.

décomposition partielle de l'indican, puis on le mélange avec deux fois son volume d'éther. Il se sépare ainsi de nouvelles impuretés et lorsque le liquide est clair, on l'évapore de nouveau dans les mêmes conditions que précédemment. Le résidu de cette évaporation est un sirop brun composé d'indican pur.

L'indican pur ne peut être préparé que par l'évaporation rapide, à la température ordinaire, de sa solution aqueuse. Il est, en effet, décomposé par la chaleur et par l'action de l'at-

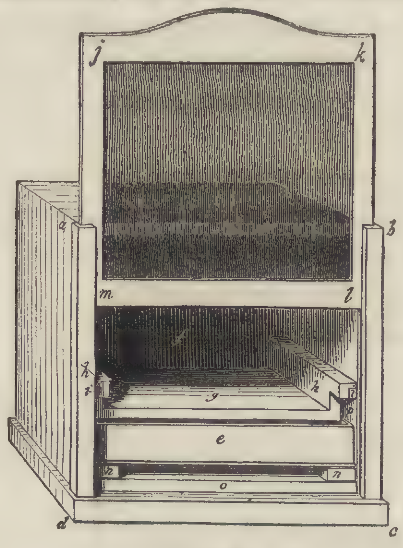


Fig. 9.

mosphère. C'est pourquoi, nous croyons utile de reproduire ici la description de l'ingénieux appareil imaginé par le Dr Schunck, pour l'évaporation des solutions de ce corps (1).

« La solution à évaporer est placée dans une cuvette d'étain » carrée, d'environ $0^{m},40$ de côté et de $0^{m},05$ de profondeur, de » sorte qu'elle peut contenir, lorsqu'elle est pleine, près de » 8 litres de liquide. Cette cuvette est supportée par une plan- » che *o*, fixée à une hauteur convenable dans une caisse en » bois représentée en perspective en *a*, *b*, *c*, *d* (fig. 9). Cette

(1) Literary Philosophical Society of Manchester xiv, 182.

» boîte est fermée des deux côtés, mais ouverte à la partie
» antérieure et à la partie postérieure au-dessus de la planche
» qui supporte la cuvette. Elle doit être assez large pour que
» cette dernière entre et sorte aisément, mais, d'un autre côté,
» elle doit être assez profonde pour qu'il reste entre la partie
» antérieure et la cuvette un espace vide d'environ $0^m,025$.

» Dans cette boîte, à une distance d'environ $0^m,06$ de son ou-
» verture postérieure, est fixée une cloison verticale en bois *f*
» (fig. 8), dont les bords supérieurs et latéraux sont solidement
» fixés et adhérents au dessus et aux côtés de la boîte. La partie
» inférieure de cette planche est à peu près au même niveau
» que les bords supérieurs de la cuvette, et s'adapte exacte-
» ment sur une planche horizontale *g*, suspendue, par l'inter-
» médiaire de pièces de bois verticales *h*,*h* de $0^m,07$ de hauteur,
» à deux tasseaux *i*,*i* fixés aux côtés de la boîte. L'espace compris
» à droite et à gauche entre les parois de la boîte et les pièces
» *h*, *h*, doit être assez grand pour que les côtés de la cuvette
» puissent facilement s'y mouvoir verticalement. Au moyen de
» supports *n*,*n* que l'on glisse entre la planche *o* et la cuvette *e*,
» on peut soulever cette dernière de façon à amener la sur-
» face du liquide qu'elle contient très-près de la planche *g*, qui
» se trouve ainsi suspendue dans la cuvette. Lorsqu'on veut se
» servir de l'appareil, on ferme aussi bien que possible, au
» moyen de tringles de bois de dimensions convenables, les
» espaces *p*, *p*, compris entre les bords de la cuvette et les
» tasseaux *i*,*i*; de cette façon, le courant d'air qui traverse
» l'appareil est forcé de lécher toute la surface du liquide. Le
» devant de la boîte est fermé au moyen d'un cadre recouvert
» de mousseline, et qui peut monter et descendre en glissant
» entre des rainures latérales. Ce cadre est destiné à retenir
» les poussières entraînées par le courant d'air.

» La partie postérieure ouverte de l'appareil s'adapte aussi
» hermétiquement que possible contre le mur *q*, *r* (fig. 8) du
» laboratoire, à un endroit où se trouve une ouverture *s*, com-
» muniquant avec une cheminée à fort tirage, comme celle d'un

» générateur à vapeur. On peut aussi fermer le fond de la boîte » par une cloison en bois à laquelle est adapté un tuyau en » relation avec la cheminée. La coupe de l'appareil (fig. 8) » montre le chemin que suit l'air en passant au-dessus de la » surface du liquide. A mesure que ce dernier s'évapore, on » élève la cuvette au moyen de supports additionnels de façon » à rapprocher de la planche *g* la surface de la solution et à ne » laisser jamais au gaz qu'un passage fort étroit. Le courant » d'air que nous avons employé était assez puissant pour main- » tenir en agitation continuelle la surface du liquide; il était » déterminé par le tirage d'une cheminée de générateur qui » enlevait les produits de la combustion de plusieurs foyers. Il » nous sembl cependant probable qu'il suffirait, pour produire » le même effet, de faire passer dans l'appareil la quantité d'air » nécessaire à l'alimentation d'un poële ordinaire. A l'aide du » courant d'air dont nous disposions, nous avons pu évaporer » en 24 heures un demi-litre d'eau à une température infé- » rieure à 10°, puisque le froid produit par l'évaporation main- » tenait le liquide au-dessous de la température ambiante. Dans » cet appareil l'évaporation de 4 litres d'alcool n'exige que » quelques heures. »

Ainsi préparé, l'indican est un sirop transparent brun-clair dont il est impossible de séparer, sans le décomposer, l'eau qu'il retient encore; sa solution aqueuse est jaune, d'un goût amer, et présente une réaction légèrement acide. Lorsqu'on la fait bouillir avec un alcali, elle dégage de l'ammoniaque. Les terres alcalines et les solutions alcalines faibles lui communiquent une couleur jaune vif. La solution alcoolique d'indican donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune vif, qui augmente par une addition d'ammoniaque. La solution aqueuse ne présente pas cette réaction.

Action des acides sur l'indican. La propriété la plus importante de l'indican consiste en ce fait, que les acides le dédoublent aisément en *indigotine* et *indirubine*, et en *indiglucine*. Si à une solution aqueuse d'indican, on ajoute de l'acide oxali-

que ou tartrique et qu'on abandonne le mélange à lui-même, il se produit un précipité bleu-foncé ou violet qui est un mélange d'indigotine et d'indirubine. Le même dédoublement se produit avec une grande rapidité lorsqu'on fait bouillir une solution d'indican avec un peu d'acide sulfurique, chlorhydrique, ou nitrique. Le liquide devient d'abord bleu-ciel, puis opalescent et enfin violet et à mesure qu'il se refroidit, il se forme un précipité violet d'indigotine et d'indirubine. Ces deux corps peuvent être obtenus à l'état cristallin par sublimation.

Si cependant on fait bouillir, ou même si l'on chauffe simplement au bain-marie pendant quelque temps, une solution d'indican, elle éprouve une certaine modification et si on la traite alors par un acide, au lieu de donner naissance aux deux corps que nous venons de mentionner, elle laisse déposer des flocons bruns presque noirs; ce précipité, lavé et traité par l'alcool peut être séparé en deux substances, l'une soluble dans ce dissolvant et nommée *indiretine*, l'autre insoluble appelée *indihumine*.

Cet indican modifié par la chaleur n'est plus soluble dans l'éther, aussi en traitant par l'éther sa solution alcoolique, l'indican non altéré reste dissous, tandis que le produit modifié se précipite. La modification semble consister en ce que, sous l'influence de la chaleur, l'indican se combine avec les éléments de l'eau. Sous l'influence des acides l'indican modifié donne naissance, comme l'indican ordinaire, à de l'indiglucine.

Schunck a trouvé également de la *leucine* dans la solution d'indiglucine. Ce composé se forme lorsqu'on traite par l'acide sulfurique certaines substances animales; il se produit aussi dans la putréfaction du fromage. Schunck assigne à l'indiretine la formule $C_{18}H_{17}AzO_{10}$ et à l'indihumine la formule $C_8H_8AzO_5$. Celle de la leucine est $C_6H_{13}AzO_2$ et celle de l'indigotine $C_{16}H_{10}Az_2O_2$. Bien qu'il ait analysé l'indirubine, il n'a pas déterminé sa formule.

Schunck a décrit deux autres corps, l'*indifuscine* et l'*indifulvine* qu'il considère comme des dérivés directs de l'indican.

Ils ne se produisent qu'en très-faible quantité et ne donnent pas de composés bien définis; aussi ne pensons-nous pas qu'il soit utile de nous étendre sur leurs propriétés.

Nous ne décrirons pas ici l'indigotine, le principal produit de l'action des acides sur l'indican, nous en parlerons plus loin en raison de son importance comme matière colorante, qui nous forcera à entrer dans des détails sur ses propriétés et celles de ses principaux dérivés.

L'indirubine, que fournit l'indican en même temps que l'indigotine, est probablement identique avec le *rouge d'indigo* de Berzélius; elle se produit principalement lorsqu'on effectue la décomposition de l'indican au moyen de l'acide oxalique ou tartrique; on la sépare de l'indigotine en épuisant par l'alcool le précipité bleu floconneux qui se produit dans la décomposition de l'indican : l'alcool dissout l'indirubine et laisse un résidu d'indigotine. Si l'on concentre la solution alcoolique, l'indirubine cristallise en longues aiguilles rouges, solubles dans les alcalis et qui se réduisent aisément, lorsqu'on les chauffe avec de la soude caustique et un agent réducteur tel que le protochlorure d'étain ou le sucre de raisin. En exposant la solution à l'air, il se forme des flocons violets qui, recueillis, lavés, desséchés et chauffés entre deux verres de montre, donnent un sublimé de belles aiguilles violettes. Ces dernières se dissolvent aisément dans l'alcool dont elles se séparent de nouveau par refroidissement.

L'indirubine se dissout complétement à froid dans l'acide sulfurique concentré; la solution est d'un beau violet rougeâtre; lorsqu'on la chauffe, elle ne noircit pas, mais devient au contraire plus pâle et dégage des traces d'acide sulfureux. Etendue d'eau, elle communique au coton, à la laine et à la soie une belle teinte violette.

L'indirubine est entièrement soluble dans l'acide azotique; la solution est d'abord violette, puis rouge et devient jaune lorsqu'on la fait bouillir. En l'évaporant et traitant le résidu par l'eau, ce dissolvant dissout une petite quantité d'acide picrique et laisse comme résidu une matière résineuse brune.

Lorsqu'on traite l'indirubine, à l'ébullition, par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, elle n'est pas décomposée, tandis que l'indigotine l'est dans les mêmes conditions. Si l'on réduit l'indirubine à l'aide d'un mélange de sulfate ferreux avec un alcali, ou par tout autre moyen, un morceau de calicot trempé dans la solution, puis exposé à l'air, prend une teinte violette, mais non bleue, ainsi que cela a lieu dans le cas de l'indigotine.

La couleur n'est enlevée au tissu, ni par les acides, ni par le savon, et il semble peu douteux que ce soit l'indirubine qui communique aux bleus d'indigo teints à la cuve le ton violet particulier qu'ils présentent.

L'*indiretine* s'obtient sous la forme d'une résine brune brillante, qui n'est transparente qu'en couche très-mince. La chaleur la décompose : il se dégage des vapeurs fortement odorantes et il passe à la distillation une matière huileuse : il ne se forme aucun produit cristallin.

L'acide azotique transforme l'indiretine en une résine brune mélangée d'une petite quantité d'acide picrique.

L'indiretine se dissout dans l'ammoniaque en la colorant en brun et la solution donne des précipités bruns avec les chlorures de baryum et de calcium. La solution alcoolique d'indiretine donne avec l'acétate de plomb un précipité brun, soluble dans l'acide acétique.

L'*indihumine* semble être identique avec le *brun d'indigo* de Berzélius ; c'est une poudre brun de sépia, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais soluble dans les alcalis ; elle forme ainsi des solutions brunes d'où les acides la précipitent en flocons bruns. L'acide azotique la décompose aisément ; il se produit une solution jaune, qui, évaporée, laisse un résidu orangé, soluble dans l'eau.

L'*indiglucine* se prépare en ajoutant un excès d'acétate de plomb à la liqueur acide dont on a séparé les corps que nous venons de décrire. On élimine par filtration le sulfate de plomb ainsi produit et on ajoute au liquide filtré un excès d'ammo-

niaque; il se forme alors un volumineux précipité jaune consistant en une combinaison d'indiglucine avec l'oxyde de plomb. On le lave et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. On sépare le sulfure de plomb et, si le liquide n'est pas parfaitement incolore, on le clarifie, soit en répétant le traitement par l'acétate de plomb, soit en l'agitant avec du noir animal. On amène à consistance sirupeuse, dans l'appareil décrit plus haut, la solution incolore ainsi obtenue, puis on dissout ce sirop dans l'alcool et on additionne le liquide de deux fois son volume d'éther; l'indiglucine se sépare sous forme d'un sirop jaune paille d'un goût sucré.

Mêlée avec de l'acide sulfurique concentré, l'indiglucine le colore en rouge foncé et la solution noircit sous l'influence de la chaleur. L'acide azotique bouillant convertit l'indiglucine en acide oxalique. Avec le sulfate de cuivre et la soude caustique, elle donne une solution bleue qui, lorsqu'on la fait bouillir, jaunit, puis laisse déposer de l'oxyde rouge de cuivre. A chaud l'indiglucine réduit le nitrate d'argent et le chlorure d'or.

Sa solution aqueuse ne donne aucun précipité avec l'acétate ou le sous-acétate de plomb, mais elle précipite par l'ammoniaque. Si on mélange cette même solution avec un lait de chaux et qu'on filtre, on obtient une liqueur fortement alcaline qui, à l'ébullition, devient pâteuse, par suite de la formation de flocons jaunes très-volumineux. Par refroidissement, cependant, ces flocons se dissolvent de nouveau complétement et donnent une solution jaune clair. Le phénomène peut être répété autant de fois que l'on veut.

Lorsqu'on additionne de levure une solution aqueuse d'indiglucine et qu'on l'abandonne dans un endroit chaud, on n'aperçoit pas de dégagement de gaz, ni aucun autre signe de fermentation; cependant, au bout de quelques jours, le liquide est devenu fortement acide et il s'est produit de l'acide acétique.

Les deux dernières propriétés que nous venons de mentionner montrent que l'indiglucine n'est pas identique au glucose, mais qu'elle constitue un principe sucré particulier.

La *leucine*, ainsi que nous l'avons déjà fait observer, reste en solution avec l'indiglucine, lorsqu'on décompose l'indican par l'ébullition avec un acide. La formation de ce composé aux dépens de l'indican est un fait intéressant : la leucine avait, en effet, été découverte par Proust parmi les produits de la putréfaction du gluten et du fromage en présence de l'eau. Braconnot l'avait également rencontrée dans les produits de décomposition de la gélatine et d'autres matières animales, et Frerichs et Staedeler l'avaient trouvée dans les tissus animaux. Dans ces dernières années,on est parvenu à la préparer synthétiquement.

Elle cristallise de sa solution alcoolique en petites tables nacrées qui, comme les acides gras, ne sont pas mouillées par l'eau froide. Elle se dissout cependant dans l'eau bouillante, mais elle est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Lorsqu'on la chauffe, elle se volatilise sans décomposition et donne un sublimé qui présente l'apparence du coton cardé. Elle est soluble dans l'acide nitrique et dans l'acide chlorhydrique. Elle ne donne pas de précipité avec l'acétate de plomb, ni avec l'ammoniaque, ce qui la distingue de l'indiglucine.

Action des alcalis sur l'indican. — Lorsqu'on mélange avec de la soude caustique une solution aqueuse d'indican, cette solution devient jaune foncé et, si on la laisse reposer pendant quelques jours et qu'on la fasse ensuite bouillir avec de l'acide sulfurique, on obtient des flocons foncés; ces flocons contiennent de l'indirubine, mais pas d'indigotine. L'indican ainsi modifié par l'action d'un alcali a reçu de Schunck le nom d'*indicanine;* on peut préparer ce corps de la manière suivante : On additionne d'eau de baryte une solution d'indican et on abandonne le mélange à lui-même jusqu'à ce qu'une portion du liquide, bouillie avec de l'acide chlorhydrique ne donne plus que de l'indirubine, sans indigotine. On traite alors le liquide par l'acide sulfurique pour précipiter la baryte, puis par le carbonate de plomb pour enlever l'excès d'acide sulfurique. La solution, une fois filtrée, est traitée par l'hydrogène sulfuré et le précipité de sulfure de plomb éliminé par filtration. On concentre ensuite le liquide

dans l'appareil de Schunck et l'on traite par l'alcool, qui en dissout la majeure partie, le sirop jaune foncé ainsi obtenu. A cette solution on ajoute deux fois son volume d'éther pour séparer l'indiglucine qui pourrait se trouver en présence, puis on abandonne le liquide à l'évaporation spontanée. Il se forme un résidu jaune, transparent et glutineux présentant le même aspect que l'indican. C'est l'indicanine. Elle est soluble dans l'éther et l'alcool. Sa solution dans ce dernier réactif donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune soufre, soluble à chaud dans un excès de réactif, mais qui se reforme lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque au mélange. Traitée à l'ébullition par l'acide sulfurique étendu, l'indicanine se dédouble en indirubine et indiglucine. Sa solution aqueuse, bouillie avec de la soude caustique, prend une teinte jaune et dégage de l'ammoniaque. L'équation suivante montre que l'indican donne naissance à l'indicanine en absorbant une molécule d'eau et perdant une molécule d'indiglucine.

$$\underset{\text{Indican}}{C_{26}H_{31}AzO_{17}} + \underset{\text{Eau}}{H_2O} = \underset{\text{Indicanine}}{C_{20}H_{23}AzO_{12}} + \underset{\text{Indiglucine}}{C_6H_{10}O_6}$$

Il semblerait, par suite, que l'action des alcalis sur l'indican est analogue à celle d'une douce chaleur; il n'y aurait de différence que dans la proportion d'eau combinée.

Voyons maintenant quelle influence peut exercer sur la décomposition de l'indican la présence de l'alcool, seul ou accompagné d'un agent réducteur. Cette influence a été indiquée par Schunck (1) dans son dernier travail sur ce sujet. S'étant presque constamment servi, pour préparer l'indigotine, du procédé de Fritzsche dont nous parlerons plus loin, il observa que lorsqu'il employait une quantité d'indigo relativement faible par rapport aux proportions d'alcool, de glucose et de soude caustique dont il se servait, l'indigo, une fois réduit sous l'influence de la chaleur, ne se reproduisait plus au contact de l'air; le liquide, au lieu de bleuir par suite d'une précipitation d'indigo-

(1) Literary Philosophical Society of Manchester, XIV, p. 181.

tine, comme cela a lieu lorsque les substances employées sont en proportions convenables, conservait sa teinte jaune et sa limpidité. Ce résultat imprévu amena Schunck à faire une série d'expériences, et il trouva que l'action de la soude caustique et du glucose sur l'alcool produisait de l'acide acétique; ce dernier, se combinant avec l'alcool et l'indigotine, donnait naissance à un composé qui ne régénérait pas l'indigo sous l'influence de l'air. Schunck obtint un résultat analogue en remplaçant le glucose par de l'acétate de soude; de cette façon, il obtint un liquide brun foncé qui fut additionné d'acide sulfurique jusqu'à réaction légèrement acide et évaporé à siccité. Le résidu, lavé à l'eau pour enlever l'acide sulfurique et le sulfate de soude, était composé de substances, les unes résineuses, les autres pulvérulentes; Schunck en retira 5 corps différents qui sont tous amorphes et dont aucun ne possède des caractères bien marqués; il leur a cependant assigné des formules, mais sans leur donner de noms. Les équations suivantes indiquent leurs modes de formation :

Indigo — Alcool — Acide acétique — Eau

A. $C_8H_5AzO + 8(C_2H_6O) + 3(C_2H_4O_2) + CO_2 = C_{31}H_{39}AzO_4 + 13\,H_2O$

B. $C_8H_5AzO + 3(C_2H_6O) + 3(C_2H_4O_2) = C_{20}H_{23}AzO_4 + 6\,H_2O$

C. $C_8H_5AzO + C_2H_6O + 2(C_2H_4O_2) = C_{14}H_{11}AzO_4 + 4\,H_2O$

D. $2(C_8H_5AzO) + 2(C_2H_6O) + 4(C_2H_4O_2) = C_{28}H_{24}Az_2O_5 + 7\,H_2O$

E. $2(C_8H_5AzO) + C_2H_6O + 5(C_2H_4O_2) = 2(C_{14}H_{11}AzO_3) + 7\,H_2O$

Ces résultats ont permis à Schunck d'expliquer quelques unes des réactions spéciales qui se produisent dans la fabrication de l'indigo. Si le fabricant d'indigo ne surveille pas avec beaucoup de soin la fermentation de la plante, il obtient un indigo de qualité inférieure, ou bien le rendement se trouve diminué et quelquefois même il y a perte complète de la matière colorante. Cela arrive lorsque la fermentation est trop rapide ou trop lente ; dans ces cas, l'indican se décompose, comme à l'ordinaire, en indigotine et en indiglucine, mais en outre l'indiglucine subit une décomposition ultérieure et se transforme en

alcool et en acide acétique ; ces derniers se combinent avec l'indigotine, pour donner naissance au mélange des composés cidessus mentionnés qui ne donnent plus d'indigo au contact de l'air.

Oxindicanine. — Lorsque, dans la préparation de l'indican, la solution a été évaporée dans l'appareil de Schunck et qu'on la traite par l'alcool pour dissoudre l'indican, il reste une matière insoluble à laquelle Schunck a donné le nom d'oxindicanine. On la purifie aisément en la dissolvant dans une petite quantité d'eau et la précipitant ensuite par l'alcool; c'est une substance brune glutineuse ayant l'aspect de la gomme. Lorsqu'on la chauffe, elle dégage des vapeurs fortement odorantes et il se sublime des traces d'un corps cristallin d'une saveur nauséabonde, mais sans amertume. Quand on additionne sa solution d'acide sulfurique et qu'on la fait bouillir, elle laisse déposer lentement des flocons bruns présentant les caractères de l'indifuscine et il reste dans la liqueur de l'indiglucine. Schunck a assigné à l'oxindicanine la formule $C_{20}H_{23}AzO_{16}$.

Les dérivés de l'indican dont nous venons de nous occuper sont intéressants au point de vue scientifique, mais ils n'ont aucune valeur commerciale. Nous allons maintenant décrire avec détails les propriétés de l'indigotine, l'important principe colorant que nous avons déjà mentionné comme un des produits de la décomposition de l'indican par les acides.

L'indigotine pure peut se préparer en petit à l'aide de deux capsules plates de platine, d'environ $0^m,075$ de diamètre et d'une profondeur telle que, si on les place l'une sur l'autre, ouverture contre ouverture, la distance comprise entre leurs centres soit de $0^m,01$. Au milieu de la capsule inférieure, on place environ $0^{gr},5$ d'indigo grossièrement pulvérisé, puis on chauffe à 150° ou 200°. L'indigotine se sublime en belles aiguilles violettes présentant un reflet métallique rougeâtre. Elles ont une densité

de 1,35 et, une fois qu'elles ont été lavées à l'éther ou à l'alcool chaud, elles sont parfaitement pures (1).

Vus au microscope, ces cristaux présentent la forme de prismes droits à base rhombe. Lorsqu'on les chauffe au contact de l'air, ils se volatilisent entièrement en dégageant des vapeurs violettes semblables à celles de l'iode, mais douées d'une odeur particulière. Lorsqu'au contraire on chauffe ces cristaux en vase clos, il ne se sublime que très-peu d'indigotine et les principaux produits de la réaction sont de l'aniline, des huiles empyreumatiques et du carbonate et du cyanate d'ammoniaque; il reste en outre dans la cornue une masse charbonneuse très-volumineuse.

L'indigotine est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides et alcalis étendus ; elle est, au contraire, soluble dans la créosote, l'acide phénique, l'alcool amylique, le chloroforme et le bisulfure de carbone. Ses meilleurs dissolvants sont cependant la nitro-benzine et l'aniline. Lorsqu'on traite par de l'aniline bouillante de l'indigo réduit en poudre fine, ce dernier se dissout facilement ; il se produit une dissolution bleue qui, filtrée à chaud et abandonnée au refroidissement, laisse bientôt déposer, à l'état cristallin, la presque totalité de l'indigotine qu'elle contient. Après avoir été lavée à l'alcool puis desséchée, cette indigotine est chimiquement pure; elle présente un reflet

(1) Lorsqu'on veut avoir l'indigotine sous forme de cristaux un peu grands, sa préparation présente une certaine difficulté ; nous avons obtenu des aiguilles d'indigotine de plus d'un centimètre de long, au moyen du procédé suivant que nous n'avons vu indiqué dans aucun ouvrage : On se sert d'un grand creuset en porcelaine de 6 à 7 centimètres de plus grand diamètre sur à peu près autant de hauteur. Le couvercle renversé de ce creuset est placé au-dessus d'un bec de gaz, de façon à pouvoir être chauffé environ à 150 ou 200°. D'autre part, on mêle de bon indigo avec son poids de plâtre à mouler et une petite quantité d'eau; on en fait ainsi une sorte de petit pain de 4 à 5 centimètres de diamètre et de 1 1/2 centimètre d'épaisseur; on place ce gâteau sur le couvercle du creuset, on le dessèche à une douce chaleur, puis on le recouvre du creuset lui-même et on chauffe à la température que nous venons d'indiquer. L'indigotine se volatilise alors et se porte à la surface du pain, qui se hérisse de magnifiques aiguilles. *(Traducteur).*

métallique cuivré, analogue à celui des cristaux obtenus par sublimation. La paraffine bouillante agit de même sur l'indigo; la solution obtenue présente la belle couleur violette des vapeurs d'indigotine et, lorsqu'elle est étendue, il est difficile de la distinguer d'une solution alcoolique de rouge de magenta. Par refroidissement, elle donne également des cristaux d'indigotine semblables aux précédents et que l'on peut purifier en les lavant à la benzine. On peut encore faire cristalliser l'indigotine dans l'essence de térébenthine et dans les huiles de pétrole d'un point d'ébullition élevé. L'acide acétique anhydre, additionné d'une ou deux gouttes d'acide sulfurique concentré, dissout assez d'indigotine pour donner des couleurs bon teint, lorsqu'on imprime cette solution sur un tissu; une addition d'eau en précipite l'indigotine inaltérée.

Sous l'action des agents oxydants, tels que l'acide nitrique, l'indigotine donne naissance à trois produits distincts : l'isatine, l'acide indigotique ou nitro-salicylique et l'acide picrique.

L'*isatine*, $C_8H_5AzO_2$, a été découverte en 1841, d'une part par Erdmann, de l'autre par Laurent. On peut la préparer de la manière suivante : on prend 500 gr. d'indigo que l'on mélange avec de l'eau de façon à faire une pâte claire; puis on chauffe et on ajoute de l'acide azotique, d'une densité de 1,35, jusqu'à ce que la couleur bleue de l'indigo ait complétement disparu; l'opération exige en général de 300 à 350 grammes d'acide. On étend la masse de beaucoup d'eau, on fait bouillir et on filtre à chaud. Par refroidissement, l'isatine impure se dépose sous la forme d'un précipité brun. A cet état, elle est souillée par une matière résineuse brune semi-fluide; pour l'en débarrasser, on la dissout dans une lessive de soude caustique et on neutralise avec soin le liquide par l'acide chlorhydrique. De cette façon la résine se précipite d'abord et si l'on filtre de suite et qu'on ajoute un excès d'acide à la liqueur filtrée, l'isatine se sépare presque pure. On la purifie complétement en la lavant et la faisant cristalliser encore une ou deux fois dans l'eau chaude.

L'isatine se présente sous la forme de cristaux prismatiques

brun-rougeâtres appartenant au système rhombique ; elle est inodore, et facilement soluble dans l'alcool, mais beaucoup moins dans l'éther. La relation qui existe entre elle et l'indigotine peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Indigotine}}{C_{16}H_{10}Az_2O_2} + O_2 = 2\,\underset{\text{Isatine}}{C_8H_5AzO_2}$$

Lorsqu'on chauffe l'isatine dans un tube fermé, il ne s'en sublime qu'une petite fraction, la majeure partie est décomposée. Lorsqu'au contraire on la chauffe fortement à l'air, elle brûle avec une flamme brillante, en dégageant des vapeurs suffoquantes et laissant un abondant résidu de matières carbonacées.

L'isatine se dissout dans la potasse en donnant une solution violette ; lorsqu'on chauffe ce liquide, il devient jaune et, par refroidissement, laisse déposer de l'*isatate de potasse*, sous forme de petits prismes durs :

$$\underset{\text{Isatine}}{C_8H_5AzO_2} + \underset{\text{Potasse}}{KHO} = \underset{\text{Isatate de potasse}}{C_8H_6KAzO_3}$$

On peut préparer une solution aqueuse d'*acide isatique* en précipitant cet isatate par l'acétate de plomb, lavant bien le sel plombique, le mettant en suspension dans de l'eau et le décomposant ensuite par l'hydrogène sulfuré. En faisant évaporer cette solution dans le vide, on obtient l'acide isatique sous la forme d'une poudre cristalline blanche. Si on fait bouillir une solution aqueuse de cet acide, il se dédouble en isatine et en eau.

Lorsqu'on dissout de l'isatine dans de l'eau et qu'on chauffe le liquide avec du zinc et un peu d'acide sulfurique, l'isatine se combine avec l'hydrogène naissant et se transforme en un composé appelé *isatyde*, $C_{16}H_{12}Az_2O_4$, qui se dépose sous forme de poudre cristalline :

$$2\,\underset{\text{Isatine}}{C_8H_5AzO_2} + H_2 = \underset{\text{Isatyde}}{C_{16}H_{12}Az_2O_4}$$

Ce composé, lavé et dissous dans l'alcool chaud, donne, par le refroidissement de cette solution, des cristaux microscopiques. L'isatyde est insoluble dans l'eau et très-peu soluble dans

l'alcool et l'éther, même bouillants. Elle se dissout dans les alcalis en leur communiquant une coloration rouge foncé, qui passe au jaune sous l'influence de la chaleur ; il se forme alors de l'isatate de potasse et de l'*hydrindine potassée*. Lorsqu'on soumet l'isatyde à l'action de la chaleur, elle se colore en brun violet.

Si, au lieu de se servir de zinc et d'acide sulfurique pour réduire l'isatine, on emploie l'hydrogène sulfuré, l'isatyde, à mesure qu'elle se produit, se convertit en *bisulfisatyde* :

$$\underset{\text{Isatyde}}{C_{16}H_{12}Az_2O_4} + 2\,H_2S = \underset{\text{Bisulfisatyde}}{C_{16}H_{12}Az_2O_2S_2} + 2\,H_2O$$

La bisulfisatyde est une poudre insipide, gris jaunâtre ; traitée par une solution de potasse caustique, elle se convertit en une pâte rosée qui, après lavage à l'alcool et à l'eau, consiste en un mélange d'*indine*, $C_{16}H_{10}Az_2O$ et de *sulfisatyde*, $C_{16}H_{12}Az_2O_2S$. En traitant ce mélange à chaud par une solution concentrée de potasse, on obtient un liquide noir ; au bout de quelques heures ce liquide se prend en une masse demi-solide, formé d'aiguilles noires d'*indine potassée,* $C_{16}H_9KAz_2O_2$. Si l'on dissout ces aiguilles dans l'alcool absolu bouillant et qu'on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique, le liquide laisse déposer par refroidissement de petites aiguilles roses d'indine. Ce dernier corps est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide nitrique le convertit en *nitrindine* et le brôme en *bibromindine,* $C_{16}H_8Br_2Az_2O_2$, qui se présente sous la forme d'une poudre noir-violet.

L'isatine se combine avec l'ammoniaque avec élimination d'eau. Il se produit dans cette action cinq composés bien définis (1) :

L'imesatine.	$C_8H_6Az_2O$
L'imasatine.	$C_{16}H_{11}Az_3O_3$
L'acide isamique.	$C_{16}H_{13}Az_3O_4$
L'isamide.	$C_{16}H_{14}Az_4O_3$
L'isatimide.	$C_{24}H_{17}Az_5O_4$

(1) Laurent, *Annales de chimie et de physique*, 3me série, vol. III, p. 483.

En présence de la potasse ou de l'ammoniaque, l'acide sulfureux se combine avec l'isatine pour donner naissance à une classe de corps appelés *isatosulfites*.

En chauffant l'isatine à 130°, dans des tubes fermés, avec de l'acide iodhydrique, Schutzenberger a obtenu trois produits distincts : l'*isato-purpurine,* matière rouge soluble dans l'alcool et l'éther; l'*isato-flavine,* substance jaune insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'alcool. Si, au lieu d'opérer comme M. Schutzenberger, on mélange, ainsi que l'a fait M. Berthelot en 1868, une partie d'indigotine ou d'isatine avec 8 parties d'une solution d'acide iodhydrique saturée à froid, et qu'on chauffe à 280° dans des tubes fermés, il y a décomposition complète : il se produit de l'hydrure d'octyle C_8H_{18}, bouillant à 120°, tandis que l'azote se transforme en ammoniaque et l'oxygène en eau. En même temps, une réaction secondaire donne naissance à du gaz des marais et à de l'hydrure d'heptyle C_7H_{16}.

L'*acide indigotique* ou *nitro-salicylique* a été découvert par Fourcroy et Vauquelin, mais sa véritable composition a été reconnue par Dumas. Pour le préparer, on introduit dans une cornue tubulée 1 kilog. d'acide nitrique d'une densité de 1,28 et on ajoute peu à peu 500 gr. d'indigo de bonne qualité grossièrement pulvérisé. L'opération exige beaucoup de précautions, car l'action est très-violente; le produit flotte à la surface du liquide, il consiste en une petite quantité d'acide indigotique mélangée avec une forte proportion de substance résineuse; on traite ce mélange par l'eau pour dissoudre l'acide indigotique et on ajoute la solution au liquide acide de la cornue. En concentrant cette liqueur acide par distillation et laissant ensuite refroidir, on obtient une cristallisation d'acides indigotique et picrique.

Il est cependant beaucoup plus pratique de préparer l'acide indigotique par l'action de l'acide nitrique sur l'acide salicylique, $C_7H_6O_3$. L'acide salicylique s'obtient par l'action de la potasse fondue sur la salicine ou mieux à l'aide de l'essence de *Gaultheria procumbens* qui nous vient en grandes quantités d'Amérique. Cahours a démontré que cette essence est un éther com-

posé, le salicylate de méthyle $CH_3.C_7H_5O_3$, qui, lorsqu'on le chauffe avec de la potasse caustique, se décompose en alcool méthylique et acide salicylique; l'alcool méthylique passe à la distillation et l'acide salicylique reste sous forme de sel potassique. On isole cet acide en traitant le sel par l'acide chlorhydrique et on le purifie en le lavant à l'eau froide et le faisant ensuite cristalliser dans l'alcool (1). Par l'action de l'acide azotique, l'acide salicylique se convertit en acide nitro-salicylique ou indigotique, $C_7H_5AzO_5$ ou $C_7H_5(AzO_2)O_3$.

L'acide nitro-salicylique est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il fond aisément et se sublime sans décomposition un peu au-dessus de son point de fnsion. Il donne, avec les per-sels de fer, une coloration rouge et avec les sels de plomb un volumineux précipité jaune paille.

Lorsqu'on fait agir sur l'indigo de l'acide azotique concentré, la réaction est différente; on obtient de *l'acide picrique*, $C_6H_3(AzO_2)_3O$. Cet acide fut observé pour la première fois par Hausmann en 1798. Liebig indique le procédé suivant pour le préparer au moyen de l'indigo : à 10 ou 12 parties d'acide nitrique bouillant, d'une densité de 1,43, on ajoute, peu à peu et avec grande précaution, une partie d'indigo réduit en petits fragments. L'action est très-violente et si l'on introduit trop d'indigo à la fois, il en résulte une explosion. Quand tout l'indigo a été ajouté à l'acide nitrique, on verse sur le mélange une nouvelle quantité de cet acide et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. Par refroidisse-

(1) Dans ces dernières années, un procédé beaucoup plus pratique pour la préparation de l'acide salicylique a été indiqué par M. H. Kolbe. Ce chimiste le prépare synthétiquement en faisant agir l'acide carbonique gazeux sur le phénate de soude. Ce procédé a été décrit avec détail dans le *Moniteur scientifique*, 1874, p. 783 et 833; nous y renvoyons le lecteur. D'ailleurs depuis cette époque, l'acide salicylique a reçu un certain nombre d'applications et on le trouve dans le commerce dans un état de pureté presque parfaite.

(Traducteur).

ment, il se dépose des cristaux jaunes, semi-transparents d'acide picrique, que l'on recueille pour les laver à l'eau froide et les faire cristalliser une seconde fois. Aujourd'hui cet acide est très-employé dans la teinture de la soie et de la laine et on le prépare sur une grande échelle à l'aide de l'acide phénique.

L'acide picrique cristallise en tables rectangulaires, très-solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il est peu soluble dans l'eau qui à froid n'en dissout que $\frac{1}{85}$ de son poids. Il a une saveur amère très-prononcée et tache la peau en jaune. Il a été employé en médecine comme fébrifuge, mais il présente alors cet inconvénient que lorsqu'on en absorbe pendant quelque temps la peau et le blanc des yeux deviennent jaunes. Il donne des précipités caractéristiques avec quelques carbures d'un point d'ébullition élevé, tels que la naphtaline et l'anthracène. Les acides sulfurique et nitrique concentrés le dissolvent, mais il se précipite de nouveau lorsqu'on étend d'eau les solutions. La plupart des sels d'acide picrique sont cristallisés et se décomposent avec explosion lorsqu'on les chauffe. Nous reviendrons sur les propriétés de cet acide quand nous traiterons des matières colorantes dérivées de l'acide phénique.

Le chlore sec n'a pas d'action sur l'indigo, soit à 100°, soit à la température ordinaire; mais en présence de l'eau, l'indigo est facilement attaqué par ce gaz; il prend une teinte orangée et il se dégage une grande quantité d'acide chlorhydrique. Si l'on soumet à la distillation la matière orangée ainsi obtenue, on voit se déposer dans le col de la cornue des aiguilles blanches, qui sont un mélange de tri-chloraniline, $C_6H_4Cl_3Az$ et d'acide phénique trichloré, $C_6H_3Cl_3O$. Lorsque ces produits cessent de se dégager, si on laisse refroidir et que l'on traite par l'eau bouillante le résidu orangé, on obtient une solution contenant de la chlorisatine, de la bichlorisatine et du chlorure d'ammonium; les deux premiers corps cristallisent par refroidissement, tandis que le chlorure d'ammonium reste en solution. Quant au résidu insoluble dans l'eau bouillante, c'est une matière rési-

neuse brune, facilement soluble dans la potasse et précipitable de cette solution par une addition d'acide acétique.

On peut séparer la trichloraniline et l'acide phénique trichloré en les distillant avec une solution aqueuse de carbonate de potasse : la trichloraniline passe à la distillation avec la vapeur d'eau et l'acide phénique trichloré reste dans la cornue sous forme de sel de potasse; par refroidissement, ce dernier se sépare en cristaux blancs. Pour en extraire l'acide, on les purifie par deux ou trois cristallisations et on les décompose par l'addition d'un acide; l'acide phénique trichloré se dépose sous forme de flocons blancs, d'une odeur désagréable.

Pour séparer la chlorisatine et la bichlorisatine, on traite par l'alcool bouillant la masse cristalline ci-dessus mentionnée; ce liquide dissout la chlorisatine et la laisse ensuite déposer par refroidissement. Plusieurs cristallisations dans l'alcool suffisent pour séparer et purifier complétement les deux produits.

La *chlorisatine*, $C_8H_4ClAzO_2$, se présente sous la forme de prismes transparents, orangés, à quatre pans, qui, bien qu'inodores par eux-mêmes, communiquent à la peau une odeur désagréable. La chlorisatine est presque insoluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau chaude. Il faut une température de 160° pour la décomposer; elle dégage alors des vapeurs ressemblant à celles que produit la combustion de l'indigo. Chauffée avec une solution de potasse, elle se dissout et se comporte à peu de chose près comme l'isatine. La solution, d'abord rouge foncé, devient peu à peu jaune et laisse déposer en refroidissant des cristaux jaune pâle de chlorisatate de potasse. On ne peut cependant isoler l'acide chlorisatique parce que quand on décompose le sel par un acide fort, l'acide chlorisatique se dédouble en eau et en chlorisatine.

La *bichlorisatine*, $C_8H_3Cl_2AzO_2$, cristallise en aiguilles ou en tables d'une belle couleur rouge orangé. Les propriétés sont analogues à celles du composé monochloré, avec cette différence qu'elle est moins soluble que ce dernier dans l'eau et dans l'alcool. Sous l'influence de la potasse caustique, la bichlorisatine

se transforme aussi en un sel. L'acide bichlorisatique est plus stable que l'acide chlorisatique ; on peut en effet l'obtenir sous forme d'une poudre jaune ayant pour formule $C_8H_4Cl_2AzO_3$. On ne peut cependant le dessécher sans décomposition.

Lorsqu'on la traite par le sulfhydrate d'ammoniaque, la chlorisatine donne naissance à une poudre cristalline jaune pâle, analogue à celle que l'on obtient par l'action des agents réducteurs sur l'isatine. Cette poudre, la *bichlorisatyde*, $C_{16}H_{10}Az_2Cl_2O_4$, est peu soluble dans l'eau, mais se dissout dans l'ammoniaque ou autres solutions alcalines en leur communiquant une teinte rouge. A 180° elle se décompose en chlorindine, $C_{16}H_8Az_2Cl_2O_2$, et en chlorisatine.

Tous ces composés peuvent être plus aisément obtenus au moyen de l'isatine, qu'au moyen de l'indigo.

Lorsqu'on dissout dans l'alcool de la chlorisatine ou de la bichlorisatine, et que l'on fait passer un courant de chlore dans la solution, on obtient, entre autres produits, un corps qui ne renferme que du carbone, du chlore et de l'oxygène ; l'azote et l'hydrogène se sont trouvés complétement éliminés. Ce corps est le *chloranile* ou *quinone perchloré*, $C_6Cl_4O_2$; il se présente sous la forme d'écailles brillantes, jaune paille, insolubles dans l'eau et dans l'alcool froid, peu solubles dans l'alcool bouillant et très-solubles dans la benzine. Il se volatilise sans décomposition et n'est pas attaqué par les acides azotique ou sulfurique concentrés. Une solution aqueuse de potasse caustique le convertit en un sel rouge foncé, le chloranilate de potasse, $K_2C_6Cl_2O_4$. Une solution aqueuse de ce sel, additionnée d'acide chlorhydrique laisse déposer l'acide chloranilique, sous forme de brillantes écailles rouges donnant avec l'eau une solution d'un beau violet.

Le chloranile se produit aussi par l'action des agents chlorurants (chlorate de potasse et acide chlorhydrique, par exemple) sur l'acide phénique, l'aniline, la salicine et un certain nombre d'autres dérivés de la benzine.

Le brome forme avec l'isatine des composés analogues aux composés chlorés ; ces corps ont pour formules :

Bromisatine.	$C_8H_4BrAzO_2$
Acide bromisatique.	$C_8H_5BrAzO_3$
Bibromisatine.	$C_8H_3Br_2AzO_2$
Acide bibromisatique.	$C_8H_4Br_2AzO_2$.

Ces corps ressemblent tellement aux composés chlorés correspondants qu'il est inutile de décrire leurs propriétés.

L'action des alcalis sur l'indigo varie avec la température et les conditions dans lesquelles s'opère la réaction. D'après Fritzsche, il se produit tout d'abord le sel potassique d'un acide défini, l'acide chrysanilique; en présence d'un agent d'oxydation, on obtient de l'acide anthranilique, tandis qu'à une température élevée, il se forme de l'acide salicylique et finalement de l'aniline.

Fritzsche prépare l'*acide chrysanilique* en ajoutant de l'indigo en poudre fine à une solution bouillante de potasse caustique, d'une densité de 1,45; l'indigo se dissout rapidement sans dégager aucun gaz et le liquide prend une teinte rouge jaunâtre. Par concentration, on voit apparaître des cristaux jaunes et, en refroidissant, le mélange se prend en une masse cristalline qui, dissoute dans l'eau et exposée à l'air, laisse déposer de l'indigotine. L'addition d'un acide à cette solution aqueuse produit un précipité brun floconneux qui, selon Fritzsche, est de l'acide chrysanilique. Gerhardt (1), au contraire, pense que, lorsqu'on chauffe l'indigo avec la potasse, la réaction qui a lieu est la suivante :

$$\underset{\text{Indigotine}}{3C_{16}H_{10}Az_2O_2} + 2KHO + 2H_2O = \underset{\text{Indigo blanc}}{2C_{16}H_{12}Az_2O_2} + \underset{\text{Isatate de potasse.}}{2C_8H_6KAzO_3}$$

Il semblerait donc que l'acide chrysanilique de Fritzsche n'est qu'un mélange d'indigo blanc et d'isatine produite par l'action des acides sur l'isatate de potasse, et qu'il contient peut-être en outre d'autres produits dérivant de l'action de la potasse sur cette substance.

Si l'existence de l'acide chrysanilique est plus que douteuse,

(1) Revue scientifique (ancienne), x, 371.

il n'en est pas de même du composé connu sous les noms d'*acide anthranilique*, *phénylcarbamique*, ou *méta-amido-benzoïque*, qui est un produit constant et bien défini de l'action des alcalis sur l'indigo. Le mode de préparation de cet acide est le suivant ; on fait bouillir de l'indigo dans de la potasse caustique d'une densité de 1,35, en ajoutant de temps en temps de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore. Avant que l'indigo ait complétement disparu, on ajoute au liquide du peroxyde de manganèse finement pulvérisé et on maintient à l'ébullition jusqu'à ce qu'une petite portion de la liqueur, étendue d'eau et exposée à l'air, ne laisse plus déposer d'indigotine. On étend alors le tout d'eau bouillante, on sursature par l'acide sulfurique étendu et on filtre. La liqueur filtrée, neutralisée par la potasse et évaporée à siccité, donne un résidu composé de sulfate et d'anthranilate de potasse, mélangés à une matière colorante brune. En traitant le résidu par l'alcool chaud, on dissout la matière colorante brune et l'anthranilate, tandis que le sulfate de potasse reste insoluble. On distille alors l'alcool, on dissout dans l'eau le résidu de cette distillation et on ajoute un léger excès d'acide acétique ; il se dépose alors des cristaux orangés d'acide anthranilique impur. On les purifie aisément en les dissolvant dans l'eau bouillante, décolorant la solution par le noir animal, et filtrant à chaud ; par refroidissement, l'acide anthranilique hydraté se dépose en cristaux transparents, incolores, à sommets dièdres.

La formation de l'acide anthranilique dans cette réaction peut être expliquée de la façon la plus simple. Ainsi que l'a montré Gerhardt, la potasse convertit l'indigotine en indigo blanc et en isatate de potasse, le peroxyde de manganèse que l'on ajoute ensuite transforme de nouveau l'indigo blanc en indigotine, susceptible de donner naissance à de l'isatate de potasse. Enfin ce dernier composé se change en anthranilate de potasse, d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Isatate de potasse}}{C_8H_6KAzO_3} + 2KHO = \underset{\text{Anthranilate de potasse.}}{C_7H_6KAzO_2} + K_2CO_3 + H_2$$

L'acide anthranilique a aussi été préparé synthétiquement, à l'aide de l'acide benzoïque. On a d'abord converti ce dernier en acide bromo-nitro-benzoïque, puis en acide bromo-amido-benzoïque et finalement, par l'action de l'amalgame de sodium en acide méta-amido-benzoïque ou anthranilique.

L'acide anthranilique, $C_7H_7AzO_2$, cristallise en prismes incolores, à 4 ou 6 pans, d'une saveur amère. Il est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé à une douce température, il se sublime sans altération, en donnant des cristaux blancs semblables à ceux d'acide benzoïque; si, au contraire, on le mélange avec du verre pilé et qu'on le chauffe rapidement, il passe à la distillation un liquide huileux, qui n'est autre que de l'aniline.

$$\underset{\text{Acide anthranilique}}{C_7H_7AzO_2} = \underset{\text{Aniline.}}{C_6H_7Az} + CO_2$$

L'aniline se produit encore, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, lorsqu'on distille de l'indigo avec de la potasse caustique; en redistillant le produit, on peut obtenir l'aniline à l'état pur, dans une proportion qui s'élève à $^1/_{51}$ du poids de l'indigo employé. On prépare aujourd'hui l'aniline sur une grande échelle par la réduction de la nitrobenzine au moyen de l'acide acétique et de la limaille de fer.

La formation, aux dépens de l'indigo, de l'aniline et des acides picrique, salicylique et anthranilique, tous corps dérivés de la benzine et de l'acide phénique, conduisit à penser que l'indigotine pourrait être produite synthétiquement à l'aide d'un des dérivés de la benzine.

Récemment MM. Emmerling et Engler (1) ont réussi à préparer synthétiquement une petite quantité d'indigotine au moyen de l'acéto-phénone découvert en 1857 par Friedel et que l'on obtient par la distillation d'un mélange d'acétate et de benzoate de chaux secs. Lorsqu'on traite l'acéto-phénone par l'acide

---

(1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschafft, vol. III, p. 885.

azotique fumant, il se forme deux dérivés nitrés isomères, l'un cristallin, l'autre sirupeux ; c'est ce dernier au moyen duquel on obtient l'indigotine. Pour cela on chauffe avec précaution cet acéto-phénone nitré sirupeux, $C_8H_7AzO_3$, dans des capsules de porcelaine, jusqu'à ce qu'en refroidissant il se prenne en une masse résineuse dure ; on le mêle alors avec 9 parties de zinc en poudre et une partie de chaux sodée et on chauffe ce mélange par petites portions dans des tubes étroits, à la flamme d'un bec de Bunsen. Il se sublime une substance de couleur foncée qui contient une petite quantité d'indigotine. La relation qui existe entre l'indigotine et l'acéto-phénone nitré est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acéto-phénone nitré}}{2\,C_8H_7AzO_3} = \underset{\text{Indigotine.}}{C_{16}H_{10}Az_2O_2} + 2\,H_2O + O_2$$

En 1865, Knop prépara un corps ayant pour formule $C_8H_7AzO_2$ et auquel il donna le nom d'*acide hydrindique*. Ce composé, appelé aussi *dioxindol*, se produit au moyen de l'isatine ou de l'isatyde, par l'action de l'amalgame de sodium en présence de l'eau. Les réactions sont les suivantes :

$$\underset{\text{Isatine}}{C_8H_5AzO_2} + H_2 = \underset{\text{Dioxindol.}}{C_8H_7AzO_2}$$

$$\underset{\text{Isatyde}}{C_{16}H_{12}Az_2O_4} + H_2 = 2\,\underset{\text{Dioxindol.}}{C_8H_7AzO_2}$$

On met l'isatine en suspension dans l'eau et on ajoute de l'amalgame de sodium jusqu'à ce que le liquide ait pris une teinte jaune foncé et ne donne plus de précipité d'isatine par une addition d'acide chlorhydrique. En concentrant le liquide et l'abandonnant ensuite à lui-même, on obtient des cristaux de dioxindol sodé ; on les dissout dans l'eau, on acidule la solution par l'acide chlorhydrique et on ajoute du chlorure de baryum. Le composé de baryum et de dioxindol ainsi obtenu est lavé et mis à digérer, dans un flacon à émeri, avec un léger excès d'acide sulfurique étendu. Il se forme du sulfate de baryte insoluble et, en évaporant la solution filtrée, on obtient le dioxindol sous

forme d'aiguilles jaunes. Lorsqu'on dissout ces aiguilles dans l'alcool bouillant et qu'on laisse cristalliser de nouveau, on obtient alors des prismes rhomboïdaux blancs, opaques, solubles dans l'eau à froid aussi bien qu'à chaud. A 132°, ils fondent et commencent à se décomposer et à 216°, le liquide prend une couleur violette et il se dégage de l'aniline. La solution aqueuse incolore de dioxindol, exposée à l'air, devient d'abord rose, puis rouge et on trouve qu'elle contient de l'isatine et de l'indine. Le dioxindol donne, avec les acides chlorhydrique et sulfurique, des composés cristallisables, mais il est violemment attaqué par l'acide azotique. Il se combine avec les bases. Son sel d'argent se décompose à 60°, en donnant naissance à de l'aldéhyde benzoïque ou essence d'amandes amères.

Si l'on compare la formule du dioxindol avec celle de l'indigotine, on verra que ces deux corps ne diffèrent que par les éléments de l'eau.

$$\underset{\text{Indigotine}}{C_{16}H_{10}Az_2O_2} + 2H_2O = \underset{\text{Dioxindol.}}{2\,C_8H_7AzO_2}$$

Aussi sembla-t-il possible d'obtenir l'indigotine au moyen du dioxindol en enlevant à ce dernier les éléments de l'eau, c'est pourquoi on le chauffa avec de la glycérine anhydre. Bien que l'eau fût enlevée par ce moyen, on n'obtint pas d'indigotine ; le résultat de l'opération fut un corps isomère avec l'indigotine, mais possédant des propriétés toutes différentes. Tandis que l'indigotine est cristalline et insoluble dans l'alcool et l'éther, le nouveau corps est amorphe et soluble dans l'alcool et l'éther, auxquels il communique une teinte rouge violet.

Le dioxindol, soumis à l'action des agents réducteurs, se transforme en *oxindol*. Cette transformation peut être effectuée, soit en traitant le dioxindol par l'étain et l'acide chlorhydrique, soit, ce qui est préférable, en le soumettant à l'action de l'amalgame de sodium dans une solution acide. L'oxindol a pour formule C_8H_7AzO. Il cristallise en aiguilles incolores, très-solubles dans l'eau chaude, ainsi que dans l'alcool et l'éther. Il se combine avec les bases pour former des sels. Ceux de potasse

et de soude sont solubles et cristallins, tandis que ceux des terres alcalines et des oxydes métalliques sont insolubles.

Lorsqu'on chauffe ce composé dans une cornue avec de la poudre de zinc, il perd de l'oxygène et il passe à la distillation une substance appelée *indol* et qui a pour formule C_8H_7Az. Pour purifier ce corps, on le traite d'abord par l'acide chlorhydrique, pour enlever l'aniline qui peut s'être produite et on le dissout dans l'eau bouillante. Par refroidissement, l'indol cristallise en écailles brillantes, incolores, semblables à celles de l'acide benzoïque. On peut aussi préparer l'indol directement au moyen de l'indigotine, en faisant bouillir cette dernière avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elle soit convertie en une poudre brun jaunâtre. On lave et on dessèche cette poudre, on la mélange avec du zinc en poudre et on distille. On obtient alors de l'indol. Suivant Nencki (1) et Kukne (2), l'indol est un des produits de l'action du suc pancréatique sur la fibrine, l'albumine, etc.

L'indol fond à 51° et se prend, en refroidissant, en une masse cristalline. Il est très-volatil, et, bien qu'il ne puisse être distillé seul sans décomposition, on le distille aisément avec l'aide d'un courant de vapeur. Son odeur ressemble à celle de la naphtylamine. Il a de faibles propriétés basiques et se combine avec quelques acides pour former des sels. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool et dans l'éther. Si à une solution aqueuse d'indol on ajoute un égal volume d'acide nitrique fumant, après l'avoir préalablement étendu d'une grande quantité d'eau, on obtient un volumineux précipité rouge qui, probablement, consiste en nitrate d'indol. Un morceau de bois de pin, trempé dans une solution alcoolique d'indol additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, prend une teinte cerise, qui, au bout de quelque temps, devient rouge brun sale. Ces deux dernières réactions

(1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschatff, vol. VII, p. 1593.
(2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschafft, vol. VIII, p. 206.

de l'indol sont si délicates, qu'elles permettent de déceler la présence d'une très-faible quantité de ce corps.

Baeyer et Emmerling (1) ont découvert un procédé très-intéressant pour convertir en indol l'acide cinnamique, un acide dérivé de l'essence de cannelle. On transforme d'abord l'acide cinnamique en acide nitro-cinnamique :

$$\underset{\text{Acide cinnamique}}{C_9H_8O_2} + HAzO_3 = \underset{\text{Acide nitro-cinnamique.}}{C_9H_7(AzO_2)O_2} + H_2O$$

On mêle ensuite ce dernier avec de la tournure de fer et dix fois son poids d'hydrate de potasse et on chauffe jusqu'à ce que la potasse entre en fusion. Lorsque la masse est froide, on la dissout dans l'eau et on agite la solution avec de l'éther ; ce liquide dissout l'indol et une petite quantité d'aniline qui s'est produite en même temps. On évapore la solution éthérée et on enlève l'aniline par un lavage à l'acide chlorhydrique étendu. Dans cette réaction, l'indol dérive de l'acide nitro-cinnamique par élimination d'acide carbonique et d'oxygène ; cette élimination est produite par le fer et la potasse.

$$\underset{\text{Acide nitro-cinnamique}}{C_9H_7AzO_4} = \underset{\text{Indol.}}{C_8H_7Az} + CO_2 + O_2$$

Baeyer et Emmerling (2) ont récemment découvert un procédé qui permet de transformer l'isatine en indigotine et ils ont ainsi résolu un des plus importants problèmes de la chimie des dérivés de l'indigo. Pour effectuer cette transformation ils ajoutent de l'isatine à environ 50 fois son poids d'un mélange à parties égales de trichlorure de phosphore et de chlorure d'acétyle contenant du phosphore en solution, puis ils chauffent le tout, dans des tubes fermés, au bain-marie, à une température de 80°. Les chlorures de phosphore et d'acétyle se comportent comme dissolvants du phosphore qui, lui, enlève l'oxygène à l'isatine. Le liquide vert obtenu dans cette réaction est versé dans une

(1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschafft, vol. II, p. 679.
(2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschafft, vol. III, p. 514.

grande quantité d'eau et cette solution, après avoir été exposée à l'air pendant 24 heures dans des vases peu profonds, laisse déposer un précipité bleu. Ce précipité consiste en un mélange de deux matières colorantes ; l'une rouge et soluble dans l'alcool a reçu le nom d'indigo-purpurine ; l'autre, bleue et insoluble, présente tous les caractères de l'indigotine.

Suivant Bolley et Crinsoz (1), lorsqu'on chauffe entre deux verres de montre de l'indigo du Bengale, il se sublime, avant l'indigotine, une petite quantité d'aiguilles jaune d'or. Ces aiguilles sont peu solubles dans l'eau, soit à froid, soit à chaud. Elles sont légèrement solubles dans l'alcool auquel elles communiquent une teinte jaune verdâtre. Ce composé, qui ne contient pas d'azote, est neutre aux papiers réactifs et n'est pas altéré par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

---

(1) Technologiste, vol. XXVIII, p. 194.

CHAPITRE VI

INDIGO (SUITE).

Dérivés sulfuriques de l'indigo. — On obtient, par l'action de l'acide sulfurique sur l'indigo, deux produits en usage dans le commerce. Le premier porte le nom d'*acide sulfo-purpurique.* On le prépare en mélangeant une partie de bon indigo commercial en poudre fine, ou mieux d'indigo purifié, avec quatre parties d'acide sulfurique très-concentré; on chauffe pendant environ une demi-heure ou une heure, jusqu'à ce qu'une portion du produit, étendue d'une grande quantité d'eau, colore ce liquide en bleu foncé. Il faut apporter beaucoup de soin à cette partie de l'opération, afin d'éviter la formation d'un autre composé, appelé acide sulfindigotique et qui sera décrit plus loin. La masse violette ainsi produite est versée dans 40 ou 50 parties d'eau, aussitôt que l'on s'est assuré de sa solubilité. Il se produit alors un beau précipité violet. On le recueille sur un filtre, et on le lave légèrement avec de l'acide chlorhydrique étendu, afin d'enlever les diverses impuretés qui pouvaient être contenues dans l'indigo, en même temps que le peu d'acide sulfindigotique qui avait pu se former.

L'acide sulfo-purpurique est peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une teinte violet bleuâtre. Quand on ajoute à cette solution du carbonate ou de l'acétate de soude, il se précipite des flocons violets, solubles dans un grand excès d'eau. L'acide sulfo-purpurique donne aussi des précipités avec les sels de chaux, d'alumine et de fer. Il n'est pas attaqué, à la température ordinaire par les alcalis caustiques concentrés. Sa solution aqueuse est décolorée par les agents réducteurs, tels que le zinc, l'hydrogène sulfuré et le chlorure d'étain, il reprend, cependant, sa couleur bleue lorsqu'on l'expose à l'air.

Lorsqu'on le chauffe avec huit ou dix parties d'acide sulfurique, l'acide sulfo-purpurique se convertit en *acide sulfindigotique;* ce dernier peut être préparé également à l'aide de l'indigo, en chauffant avec précaution pendant plusieurs heures, à 50°, 1 partie d'indigo en poudre fine avec 10 ou 12 parties d'acide sulfurique concentré du commerce, ou mieux avec 6 ou 7 parties d'acide de Nordhausen. L'opération est terminée lorsqu'une portion du produit est complétement soluble dans l'eau. On laisse refroidir la masse et on la dissout dans 50 parties d'eau; le liquide doit être d'un bleu pur, plus il est violet, plus il contient d'acide sulfo-purpurique. On l'abandonne à lui-même pendant quelque temps, pour laisser déposer les impuretés et l'acide sulfo-purpurique qu'il peut contenir et l'on obtient ainsi une belle solution bleue, contenant l'acide sulfindigotique mélangé d'une faible proportion d'acide hyposulfindigotique. Un excès d'un alcali caustique en solution concentrée décompose l'acide sulfindigotique en colorant le liquide en jaune. Les alcalis étendus, au contraire, se combinent avec cet acide pour former des sulfindigotates. Ces sels, à l'état solide, sont d'un beau bleu bronzé; ils se dissolvent aisément dans l'eau, en la colorant en bleu. Il ne sont cependant que faiblement solubles dans les solutions salines neutres, telles que le sulfate de soude ou les chlorures de sodium et de potassium; il en résulte que ces sels neutres, lorsqu'on les mélange à une solution de sulfindigotate alcalin, précipitent ce dernier sel en flocons bleus.

Le tableau suivant donne la solubilité comparative des principaux sulfindigotates :

Sulfindigotate de potasse	Soluble dans cent quarante parties d'eau.
Sulfindigotate de soude	Un peu plus soluble.
Sulfindigotate de baryte	Très-peu soluble dans l'eau froide; plus soluble dans l'eau chaude.
Sulfindigotate de chaux, de magnésie et d'alumine	Très-solubles.
Sulfindigotate de plomb	Insoluble.

L'acide sulfindigotique et ses sels sont décolorés par les agents réducteurs.

Il existe un troisième dérivé sulfurique de l'indigo. Il a reçu le nom d'*acide hyposulfindigotique;* il s'en forme toujours une certaine quantité dans la préparation de l'acide sulfindigotique; cependant il n'a aucune importance commerciale. Pour séparer les deux acides et les obtenir tous deux à l'état pur, on prend un morceau de flanelle que l'on lave bien d'abord au savon et au carbonate de soude, puis à l'eau pure; on le met ensuite en digestion dans une solution d'acide sulfindigotique ordinaire, jusqu'à ce qu'il ait absorbé toute la matière colorante. On lave alors avec soin cette flanelle, pour enlever l'excès d'acide sulfurique libre, puis on la traite par une solution faible de carbonate d'ammoniaque pour dissoudre les acides colorants. On évapore jusqu'à siccité, à une température de 50°, la liqueur bleue ainsi obtenue et l'on traite le résidu par de l'alcool d'une densité de 0,83; ce liquide dissout l'hyposulfindigotate d'ammoniaque et laisse le sulfindigotate insoluble.

Ces trois acides peuvent être obtenus à l'état de pureté, en précipitant par l'acétate de plomb les solutions de leurs sels alcalins respectifs, lavant avec soin les composés plombiques insolubles et les décomposant ensuite par l'hydrogène sulfuré; il se forme du sulfure de plomb et il reste un liquide incolore, qui, évaporé au contact de l'air, devient bleu et laisse un résidu amorphe. Ces acides, une fois secs, ont une saveur légèrement astringente; ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. La formule de l'acide sulfo-purpurique est $C_{16}H_9Az_2O_2$, HSO_3 et celle de l'acide sulfindigotique C_8H_4AzO, HSO_3.

L'acide sulfindigotique du commerce, connu sous le nom de *Bleu de Saxe*, est employé principalement dans la teinture sur laine; dans ce cas, on ajoute au bain une petite quantité d'alun et de crême de tartre, pour aider à la fixation de la matière colorante sur la fibre. La matière colorante verte, que contient généralement le bleu de Saxe, n'est pas nuisible à l'opération, attendu qu'elle n'a aucune affinité pour la laine. Dans la tein-

-ture de la soie, au contraire, il est nécessaire d'éliminer cette matière verte. Pour cela on convertit l'acide sulfindigotique en un sulfindigotate de soude impur, connu dans le commerce sous le nom de *carmin d'indigo*. Voici comment on prépare ce produit : On prend 500 grammes d'indigo de première qualité (1) (ou mieux d'indigo raffiné), réduit en poudre fine, tamisé, et desséché avec soin à une température de 65 à 70° et on place cette poudre dans un vase en terre entouré d'eau froide pour prévenir toute élévation de température. On ajoute alors 3 kil. d'acide sulfurique, d'une densité de 1,845 ; il faut avoir soin de ne verser cet acide que peu à peu et en agitant continuellement le mélange. On met ensuite la masse dans un vase fermé que l'on place pendant plusieurs jours dans une étuve, maintenue à une température modérée ; au bout de ce temps, on dissout le mélange dans 22 litres d'eau et on verse dans ce liquide une solution saturée de sel marin jusqu'à ce que toute la matière colorante bleue soit précipitée ; on soutire la liqueur surnageante, d'une couleur vert foncé, et on jette le précipité sur un filtre de laine, où on le lave à l'eau jusqu'à ce que le liquide filtré présente une légère teinte bleue. On obtient ainsi un carmin de qualité ordinaire ; lorsqu'on veut obtenir un carmin de première qualité, parfaitement exempt de matière colorante verte, il faut opérer comme il suit : on dissout dans 22 litres d'eau, acidulés avec 500 grammes d'acide sulfurique, le carmin d'indigo préparé de la façon que nous venons d'indiquer ; on neutralise ensuite avec soin l'acide sulfurique par le carbonate de soude et on précipite la totalité du carmin à l'aide d'une solution de sel marin. On jette le précipité sur un filtre et on le laisse égoutter, puis on le dissout et le précipite de nouveau et l'on répète cette opération jusqu'à ce que la matière verte soit complétement éliminée ; on reconnaît qu'il en est ainsi, à ce que le liquide sur-

(1) Pour obtenir l'indigo en poudre fine, on l'introduit dans un cylindre contenant des boulets de fonte et animé d'un mouvement de rotation autour de son axe.

nageant ne présente plus une teinte verte. On lave alors le précipité à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage se colore en bleu, on le laisse égoutter aussi bien que possible et enfin on le soumet à une légère pression dans des sacs de toile ; il est alors prêt à être livré au commerce. Pour s'assurer si un échantillon de carmin d'indigo a bien été privé de sa matière colorante verte, on en étend une petite quantité sur du papier glacé ; en séchant, le carmin prend une teinte qui varie depuis le bleu pâle jusqu'à un beau violet cuivré, suivant le mode de préparation employé ; s'il reste encore de la matière verte, elle paraîtra en bordure autour de la tache bleue. Cinq cents grammes d'indigo fournissent cinq kilogrammes de bon carmin.

Un autre procédé de préparation du carmin d'indigo a été breveté par MM. L. et E. Boiley. Ce procédé permet, paraît-il, d'obtenir un beau carmin violet. Voici en quoi il consiste : on fait fondre dans un vase de fer 15 parties de bisulfate de soude sec et on ajoute, par petites portions à la fois, une partie de bon indigo, en ayant soin d'agiter constamment la masse, qui se boursouffle beaucoup. On chauffe jusqu'à ce qu'une portion du mélange, prélevée à titre d'essai, soit entièrement soluble dans l'eau. On laisse alors refroidir la masse, on la dissout dans 70 ou 80 parties d'eau et on ajoute, pour chaque partie du mélange, 2 parties de sel marin afin de précipiter le carmin. On lave ce précipité avec une solution faible de sel et on le dessèche. Le carmin de Boiley est violet et cristallin et donne avec l'eau une solution d'un beau bleu violet. Il est soluble à chaud dans l'acide acétique concentré et se dépose de cette solution en brillants cristaux cuivrés.

Les trois analyses suivantes montrent la composition de ces carmins :

	1re qualité.	2e qualité.	3e qualité.
Matière colorante	12,4	10,2	4,96
Résidu salin	13,9	4,8	5,70
Eau	73,7	85,0	89,34
	100,0	100,0	100,00

Pour s'assurer de la valeur de ces dérivés sulfuriques de l'indigo, on en dissout un certain poids dans l'eau, on ajoute un peu d'alun et de crême de tartre et on décolore le liquide en y teignant une quantité connue de laine. La valeur de l'échantillon est proportionnelle au poids de la laine teinte et à l'intensité de la teinte obtenue.

Berzélius a étudié quelques-unes des modifications qu'éprouvent ces acides sulfo-conjugués de l'indigo, lorsqu'on les soumet à l'action des alcalis et des terres alcalines. Il a reconnu que ces acides fournissent alors des composés jaunes, rouges, verts, violets, qui ont le pouvoir de teindre la laine sans mordant. Lorsque, par exemple, on évapore au bain-marie une solution d'hyposulfindigotate de baryte, on obtient un résidu vert, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool et dont les solutions donnent avec le sous-acétate de plomb un précipité gris verdâtre. Si on décompose par l'hydrogène sulfuré ce sel de plomb, on obtient une solution d'*acide sulfoviridique* verte par réflexion et rouge foncé par transmission.

Lorsqu'on mélange du sulfindigotate de potasse avec de l'eau de chaux et que l'on chauffe doucement ce mélange dans un vase ouvert, le liquide devient rouge, puis jaune. Si, aussitôt que la solution a pris une teinte rouge, on élimine l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique et que l'on évapore la solution claire, on obtient un résidu brun, qui, traité par de l'alcool d'une densité de 0,82, donne une solution jaune et un résidu insoluble. En précipitant alors la solution alcoolique par l'acétate de plomb, lavant le précipité, le mettant en suspension dans l'eau et le décomposant par l'hydrogène sulfuré, on obtient en solution un acide auquel Berzélius a donné le nom d'acide sulfo-flavique. Cette solution, séparée par filtration du sulfure plombique et évaporée avec précaution, laisse déposer l'acide sous forme de cristaux. Si, d'autre part, on dissout dans l'eau le résidu insoluble dans l'alcool, qu'on précipite le liquide par l'acétate de plomb, et qu'on décompose ensuite le précipité par l'hydrogène sulfuré, on obtient une liqueur qui, par évaporation, fournit un composé amorphe, l'*acide sulforufique*.

Si l'on chauffe en vase clos 30 parties d'eau de chaux avec 1 partie de sulfindigotate de potasse, le liquide prend une belle couleur violette et lorsqu'on le précipite par l'acétate de plomb et que l'on continue le traitement ainsi que nous venons de le décrire, on obtient finalement un corps brun amorphe, auquel Berzélius a donné le nom d'*acide sulfo-purpurique.*

M. Gros-Renaud a fait également une série de recherches analogues. Un de ses résultats mérite d'être signalé ici. Si l'on ajoute à du sulfindigotate de soude une lessive caustique d'une densité de 1,35, la liqueur devient jaune et il se produit un précipité noir, soluble dans l'eau pure. Le liquide jaune se modifie peu à peu avec le temps. Si on le sature par l'acide sulfurique peu de temps après sa préparation, il donne une coloration bleue. Si, au contraire, on ajoute l'acide au bout de vingt-quatre heures, le liquide prend une teinte verte qui passe peu à peu au violet, tandis que lorsqu'on acidule seulement au bout de quarante-huit heures, la coloration est d'un rouge foncé. Si l'on neutralise alors partiellement le liquide avec du carbonate de soude, il communique à la laine une teinte qui varie depuis le rose jusqu'au cramoisi tirant sur le violet, suivant la température et la concentration du bain. Ce produit diffère, sous bien des rapports, de l'acide sulfo-purpurique, il est beaucoup plus soluble dans l'eau et lorsqu'on l'additionne de soude caustique, il devient immédiatement jaune. La laine teinte avec cet acide colore en rouge l'acide sulfurique, tandis que celle teinte à l'acide sulfo-purpurique donne, dans les mêmes circonstances, une coloration bleue.

Si on mélange une solution d'acide sulfindigotique avec une lessive de soude caustique d'une densité de 1,35, que l'on abandonne le tout pendant trois jours, et que l'on sursature par l'acide sulfurique concentré, on obtient un liquide jaune et un précipité jaune-brun. Ce dernier recueilli et lavé communique à la laine des teintes jaunes plus ou moins foncées, suivant que le lavage a été plus ou moins complet.

Lorsqu'on traite l'indigotine par certains agents chimiques,

elle se convertit en une substance incolore qui a reçu le nom d'*indigo blanc*. Deux théories ont été proposées pour rendre compte de la formation de ce produit. Suivant les uns l'indigo blanc est un hydrure d'indigotine; suivant les autres, cette dernière est l'oxyde et l'indigo blanc l'hydrate d'un corps contenant moins d'oxygène que l'indigotine.

Les formules suivantes expriment ces relations :

Indigotine. . . . . $C_{16}H_{10}Az_2O_2$
Indigo blanc. . . . . $C_{16}H_{10}Az_2O_2.H_2$

Indigotine. . . . . $C_{16}H_{10}Az_2O.O$
Indigo blanc. . . . . $C_{16}H_{10}Az_2O.H_2O$

Le meilleur procédé que l'on connaisse pour préparer l'indigo blanc a été publié par Dumas, il y a quelques années : on met dans un vase fermé 500 gr. d'indigo en poudre fine, 1500 gr. de sulfate de protoxyde de fer, 1500 gr. de chaux éteinte et environ 10 litres d'eau; on agite de temps en temps le mélange pendant deux jours, puis on laisse déposer. On siphonne alors le liquide jaune pâle dans des flacons remplis d'acide carbonique et contenant une petite quantité d'acide chlorhydrique privé d'air par l'ébullition. Au moment où la solution alcaline arrive dans ces flacons, l'acide chlorhydrique se combine avec la chaux et l'indigo blanc est précipité. Il faut avoir soin de remplir complétement les flacons de liquide; après un repos de quelque temps, on jette le précipité sur un filtre placé sous une cloche remplie d'acide carbonique. On le lave avec de l'eau froide privée d'air par l'ébullition et on le dessèche dans le vide.

Ainsi préparé, l'indigo blanc est un corps amorphe, blanc grisâtre, insipide et inodore et présentant un reflet soyeux. Il est insoluble dans l'eau et les acides étendus, mais soluble dans l'alcool et l'éther et dans les dissolutions des alcalis et des terres alcalines. Ces solutions ont une teinte jaune, mais au contact de l'air, elles bleuissent peu à peu, par suite de la régénération de l'indigotine; les agents oxydants produisent le même effet. Lorsqu'on chauffe l'indigo blanc à l'abri du contact de l'air, il se

sublime une petite quantité d'indigotine et il reste une masse charbonneuse. L'acide sulfurique dissout l'indigo blanc en se colorant en violet foncé et, si l'on additionne d'eau le liquide, on obtient de l'acide sulfindigotique. Les solutions alcalines d'indigo blanc donnent de volumineux précipités blancs avec les sels de magnésie, de zinc, d'alumine et les sels de protoxyde de fer, de manganèse, de plomb et d'étain, tandis que les persels de cuivre et de fer convertissent immédiatement l'indigo blanc en indigotine. Le précipité produit par le protoxyde d'étain est employé industriellement, comme on le verra plus loin, dans l'impression des indiennes. Si l'on chauffe ce composé stanneux, il se décompose en métal et en indigotine qui se sublime. L'indigo blanc forme avec la chaux deux composés, l'un soluble, l'autre insoluble. Suivant Lœwig, le composé d'indigo blanc et d'oxyde de plomb produit une légère déflagration lorsqu'on le chauffe, et le métal se trouve réduit.

Un certain nombre de corps possèdent la propriété de réduire l'indigotine ; ce sont :

1° Les métaux alcalins qui décomposent l'eau; l'hydrogène mis en liberté se combine avec l'indigotine, tandis que l'alcali produit en même temps dissout l'indigo blanc formé. Ce résultat s'obtient plus aisément avec les amalgames des métaux alcalins qu'avec ces métaux eux-mêmes.

2° Certains métaux et métalloïdes, qui ont la propriété de réduire l'indigotine dans une solution alcaline bouillante. Tels sont le zinc, l'étain, l'antimoine, l'aluminium et le phosphore.

3° Quelques oxydes métalliques susceptibles de passer à un degré plus élevé d'oxydation.

4° Plusieurs acides qui peuvent également se peroxyder. Les acides phosphoreux et hypophosphoreux et surtout l'acide hydrosulfureux, H_2SO_2, sont dans ce cas. Leur action est la même en présence des alcalis.

5° Certains phosphures arséniures et sulfures, particulièrement le sulfure d'arsenic.

6° Certaines matières organiques telles que le glucose et

l'acide gallique, qui ont une action réductrice en présence d'un alcali.

7° Certaines fermentations en présence d'un alcali, la fermentation butyrique par exemple.

La transformation de l'indigo en indigo blanc est fort importante dans la pratique, car c'est elle qui permet de fixer cette matière colorante sur les tissus. Nous décrirons plus loin les procédés que l'on emploie pour opérer cette fixation ; nous allons auparavant faire connaître les propriétés de l'indigo tel qu'on le rencontre dans le commerce.

Nous avons déjà décrit plus haut la préparation de l'indigo au Bengale, nous n'aurons donc plus qu'à indiquer les caractères généraux des principales variétés d'indigo importées en Europe. Bien qu'il soit très-difficile de faire comprendre par des mots les différences d'aspect que présentent les différentes sortes d'indigo, nous essayerons cependant de donner une idée des caractères des différentes variétés d'indigo du Bengale. Les indigos du Bengale comprennent, en effet, toutes les qualités depuis les plus belles jusqu'aux plus communes.

Lorsqu'il n'a subi aucune avarie, l'indigo du Bengale nous arrive généralement sous forme de gros morceaux prismatiques contenus dans des caisses de 1 $^1/_2$ à 2 quintaux. Les meilleures qualités ont une teinte bleu violet foncé et prennent un beau reflet cuivré, lorsqu'on les frotte avec l'ongle ; elles produisent sur la langue une sensation de sécheresse ; elles se pulvérisent facilement et forment une belle pâte uniforme. Ces variétés cependant ne contiennent jamais plus de 72 $^0/_0$ d'indigotine pure, elles sont caractérisées par leur densité relativement faible, puisqu'elle ne dépasse guère 1,3.

Les qualités suivantes sont violet rougeâtre ; leur fracture est plus uniforme et plus brillante et elles sont plus lourdes et plus dures. Leur teinte rougeâtre est due à la présence d'une grande quantité de matières extractives brunes et rouges. C'est parmi ces qualités que l'on rencontre les indigos donnant les plus belles couleurs ; il semblerait, par suite, que les matières

colorantes rouge et brune agissent dans la teinture ; il est probable qu'elles se dissolvent et se fixent sur le tissu en même temps que l'indigo, en en modifiant la teinte. Un grand nombre de teinturiers préfèrent ces indigos rouges aux premières qualités.

Viennent ensuite des qualités d'un bleu plus pâle, plus pauvres en matière colorante, mais contenant aussi moins de matière extractive ; elles renferment une certaine proportion d'impuretés minérales, ne présentent pas comme les qualités précédentes de reflet cuivré sur les parties frottées, et happent plus fortement à la langue.

Les plus mauvaises qualités d'indigo, tant de celui du Bengale que des autres variétés, sont celles dont la teinte est d'un bleu très-clair, tirant sur le gris ou le vert. Cette teinte dénote la présence d'une forte proportion d'une matière extractive autre que la substance brune qui caractérise les variétés à reflet rougeâtre. Ces indigos clairs sont durs et compacts, sans reflet cuivreux et happent très-fortement à la langue.

Il n'y a pas moins de 43 variétés reconnues d'indigo du Bengale, mais comme il nous est impossible d'entrer dans une description détaillée de chacune de ces variétés, nous nous contenterons des quelques indications que nous venons de donner ; elles permettront de faire la différence entre les bonnes et les mauvaises qualités d'indigo.

Les chimistes ont imaginé plusieurs méthodes pour déterminer la valeur commerciale relative des indigos. Avant de les décrire nous donnerons, d'après une analyse de Chevreul, la composition d'un indigo de bonne qualité desséché à 100° :

Indigotine.	45
Matières solubles dans l'alcool.	30
Matières solubles dans l'éther.	12
Résine soluble dans l'acide chlorhydrique. . .	6
Matières minérales.	7
	100

La quantité d'humidité contenue dans l'indigo ne doit pas dépasser 6 %. Berzélius a trouvé que la partie soluble dans l'alcool et dans l'éther se compose principalement de quatre substances : le rouge d'indigo (indirubine de Schunck), le brun d'indigo (indihumine de Schunck), le gluten et la chlorophylle.

On se sert pour falsifier l'indigo de diverses substances tant organiques que minérales. Ces dernières sont le plus souvent du sable ou de l'argile bleuis artificiellement. L'amidon, le bleu de Prusse sont aussi souvent employés.

Pour déceler la présence de ces corps dans l'indigo, on prend 100 grains (6gr,5) d'indigo; on les dessèche à 100° pour déterminer la quantité d'humidité qu'ils contiennent, puis on les porte graduellement jusqu'au rouge, dans une petite capsule de porcelaine. On obtient ainsi une masse charbonneuse que l'on pulvérise et que l'on calcine de nouveau, jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé. On pèse alors; le poids des cendres ne doit pas dépasser 10 %. Dans un indigo pur, la cendre se compose de phosphate et de carbonate de chaux, de sulfate de potasse, de chlorure de potassium, de silice et d'une petite quantité d'oxyde de fer. Pour s'assurer s'il y a de l'amidon en présence, on réduit en poudre 100 grains (6gr,5) d'indigo et on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique très-étendu; lorsque l'échantillon contient de l'amidon, la solution claire prend une belle couleur violette, par l'addition de quelques gouttes d'iode.

Un point bien plus important pour le consommateur est de déterminer la quantité exacte de matière colorante (indigotine) contenue dans un échantillon donné d'indigo. Bien que les caractères généraux donnés plus haut suffisent pour donner une idée approchée de la valeur commerciale d'un indigo, cependant, lorsqu'on en emploie de grandes quantités, il est toujours bon de déterminer cette valeur par une analyse directe.

Les procédés employés pour déterminer le pouvoir tinctorial d'un indigo peuvent être divisés en quatre classes distinctes.

La première classe ne comprend qu'un seul procédé qui fut imaginé, il y a un certain nombre d'années, par un fabricant français, M. Labillardière.

On prend 10 grains ($0^{gr},65$) d'indigotine pure et autant de l'indigo à essayer, on dissout chacun de ces échantillons dans 8 ou 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré et on ajoute ensuite de l'eau à ces solutions de manière à les amener chacune au volume d'un litre. On place alors dans des tubes gradués, de même dimension, des volumes égaux de ces deux solutions et on étend d'eau la solution d'indigotine jusqu'à ce que sa teinte présente la même intensité que celle de l'autre solution. Les quantités d'indigotine contenues dans les deux solutions sont alors en raison inverse de leurs volumes respectifs. Par exemple, s'il faut, pour arriver à l'égalité de teinte ajouter à 100 cent. cubes de la solution d'indigotine 138,1 cent. cubes d'eau, le volume de cette solution se trouvera porté à 238,1 cent. cubes et l'on aura :

$$\frac{238,1}{100} = \frac{10}{x}$$

d'où

$$x = \frac{1000}{238,1} = 4,2$$

10 grains de l'indigo essayé contiendraient dans ce cas 4,2 grains d'indigotine pure.

Ce procédé est défectueux, parce que le pouvoir colorant de ces solutions est si considérable que le liquide doit être très-dilué pour qu'il soit possible d'apprécier les différences de teinte. En outre certaines matières contenues dans l'indigo influent sur la coloration du liquide.

Les procédés de la seconde classe reposent sur l'oxydation complète de l'indigotine. Les réactifs employés pour effectuer cette oxydation sont : le chlorure de chaux, proposé par Chevreul ; le permanganate de potasse, proposé par M. Lefort ; le mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, proposé par Bolley et le mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique, proposé par Penny. Pour déterminer la valeur d'un indigo par l'un ou l'autre de ces procédés, on en prend un poids connu, on le réduit en poudre fine et on le dissout dans l'acide sulfurique concentré. Quand la solution est com-

plète, on étend d'eau. On prépare de la même manière une solution d'indigotine pure, de titre connu, et, en ajoutant à un volume donné de cette solution la quantité de liquide oxydant nécessaire pour la décolorer, on détermine le titre de ce dernier. Il est alors facile, en décolorant, par le liquide oxydant ainsi titré, un volume connu de la solution de l'indigo à essayer, de déterminer combien elle contient d'indigo.

Les détails du procédé de Penny sont les suivants : on réduit en poudre fine 10 grains (6gr,5) de l'indigo à essayer et on les introduit dans un petit flacon à émeri avec 120 grains (7gr,8) d'acide sulfurique d'une densité de 1,845. On bouche alors le flacon, on le met dans un bain-marie et on le maintient pendant plusieurs heures à une température de 50°. On place en outre dans le flacon quelques fragments de verre, destinés à faciliter le mélange de l'indigo avec l'acide, lorsqu'on agite le vase. Il faut avoir bien soin de s'assurer que l'indigo est totalement dissous. Aussitôt que ce résultat est obtenu, on décante le liquide bleu et on lave le flacon avec de l'eau; on s'arrange de façon à amener la solution au volume de $1/2$ litre. On la verse alors dans un vase à précipitation et on l'additionne de 20 cent. cubes d'acide chlorhydrique concentré. D'autre part, on fait une solution aqueuse de bichromate de potasse pur et sec de concentration telle que 1000 grains de cette solution contiennent 7,5 grains de sel. On ajoute peu à peu ce liquide, au moyen d'une burette alcalimétrique, à la solution de sulfate d'indigo, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange placée sur une plaque, de porcelaine ou sur une feuille de papier à filtre blanc, présente une teinte nettement brune ou ocrée, sans aucune coloration bleue ou verte. On lit alors sur la burette le volume de solution de bichromate employé et on en calcule la proportion d'indigo contenue dans l'échantillon. Il est bon, pendant l'opération, de maintenir à une douce chaleur la solution indigotique ; il est également nécessaire de bien agiter le liquide après chaque addition de liqueur titrée et, vers la fin de l'opération, de n'ajouter celle-ci que goutte à goutte. Le changement de teinte

caractéristique, que présente le liquide, indique nettement l'approche de la fin de l'opération.

La plus grave objection que l'on puisse faire à ce genre de méthodes est que le liquide oxydant agit non-seulement sur l'indigotine, mais encore sur les autres matières colorantes décrites par Berzélius, de telle sorte que les chiffres obtenus sont toujours trop élevés. Ainsi, avec un indigo contenant de 45 à 60 % d'indigotine, ces procédés en indiquent de 70 à 80 %.

L'équation suivante représente la réaction qui a lieu dans l'oxydation de l'indigo par le bichromate de potasse :

$$3\,C_8H_5AzSO_4 + 8\,HCl + K_2Cr_2O_7 =$$

Acide sulfindigotique — Acide chlorhydrique — Bichromate de potasse.

$$3\,C_8H_5AzOSO_4 + 4\,H_2O + 2\,KCl + Cr_2Cl_3$$

Acide sulfisatique — Eau — Chlorure de potassium — Sesquichlorure de chrome.

Les méthodes de la troisième classe sont basées sur l'oxydation partielle de l'indigotine. Dans ce cas on emploie une solution alcaline au lieu d'une liqueur acide.

Dans le procédé de M. Clément Ullgreen, on prend 15 grains ($0^{gr},975$) d'indigotine et autant de l'indigo à essayer et on dissout chacun de ces corps dans 120 grains ($7^{gr},8$) d'acide sulfurique concentré ; on étend d'eau chacune de ces solutions jusqu'au volume de 1 litre. On prend de chaque liquide 175 grains fluides (11,4) cent. cubes, on les étend d'eau jusqu'au volume de 1 litre et on sature le liquide avec du carbonate de soude, en ayant soin qu'il n'y ait pas un grand excès d'alcali. D'autre part, on dissout 75 grains ($4^{gr},875$) de ferricyanure de potassium dans 1 litre d'eau et on ajoute au liquide une petite quantité de soude caustique. On verse alors avec précaution, au moyen d'une burette, cette solution de ferricyanure dans les solutions étendues d'indigotine et de l'indigo à essayer et on note la quantité nécessaire, dans chaque cas, pour convertir la teinte bleue du liquide en une teinte jaune pâle. On en déduit aisément, par une proportion, la quantité d'indigotine contenue

dans l'échantillon à essayer. Dans ce cas, l'indigo s'oxyde aux dépens du ferricyanure, qui se réduit en ferrocyanure. On peut donc s'assurer de la fin de l'opération en essayant de temps en temps s'il reste encore du ferricyanure dans le liquide. Le procédé repose sur la transformation de l'indigotine en isatine, ainsi que le montre l'équation suivante :

$$\underset{\text{Indigotine}}{C_{16}H_{10}Az_2O_2} + \underset{\text{Ferricyanure de potassium}}{2K_3FeCy_6} + \underset{\text{Potasse}}{2KHO} = \underset{\text{Isatine}}{2C_8H_5AzO_2} + \underset{\text{Ferrocyanure de potassium}}{2K_4FeCy_6} + \underset{\text{Eau.}}{H_2O}$$

Les procédés de la quatrième classe sont basés sur la réduction de l'indigotine en indigo blanc et la solubilité de ce dernier corps dans les alcalis; il se trouve ainsi séparé des impuretés contenues dans l'indigo et on peut ensuite l'oxyder de nouveau en l'exposant à l'atmosphère.

Le premier de ces procédés a été imaginé par Fritzsche : on pèse 10 ou 20 grains (de $0^{gr},6$ à $1^{gr},25$) d'indigo desséché à 100° et on les introduit dans un flacon contenant une égale quantité de glucose et un poids triple de potasse caustique, dissous dans 40 parties d'alcool. Le flacon doit être de dimensions telles qu'il soit rempli complétement par le liquide. On le maintient à une douce chaleur, jusqu'à ce que la totalité de l'indigo soit dissoute. On décante alors le liquide jaune et clair et on l'expose à l'action de l'air; l'indigo blanc se trouve oxydé et l'indigotine se dépose en poudre bleue, souvent même sous forme de cristaux prismatiques. Schunck a montré cependant (voir p. 58), que ce procédé peut donner des résultats très-erronés, car il peut arriver qu'une partie ou même la totalité de l'indigotine reste en solution, combinée avec l'alcool et l'acide acétique; elle n'est plus alors précipitée par l'action de l'air.

Le second procédé, reposant sur le même principe, est dû à l'auteur de cet ouvrage; bien que son exécution soit très-longue, il donne des résultats très-satisfaisants et permet d'apprécier avec une grande approximation le rendement pratique d'un indigo. Voici en quoi consiste cette méthode. On introduit dans un flacon 20 ou 30 grains (de 1 gramme 25 à 2 grammes)

de l'indigo à essayer, avec deux parties de sulfate ferreux, six parties de potasse caustique et 200 parties d'eau. On ferme le flacon au moyen d'un bouchon que traversent deux tubes. L'un n'arrive que jusqu'à la surface du liquide ; il peut être mis en relation avec un appareil à hydrogène ; l'autre est un siphon plongeant presque jusqu'au fond du flacon, et fermé à l'autre extrémité par une pince de Mohr. On maintient pendant deux heures cet appareil à une douce chaleur, puis on cesse de chauffer et on laisse déposer le précipité. On fait alors arriver de l'hydrogène dans le flacon, et l'on chasse le liquide que l'on reçoit dans une capsule plate ; on traite de nouveau le résidu par le sel ferreux et la potasse, en en prenant une proportion moitié moindre que primitivement, et on chasse encore le liquide, au moyen d'un courant d'hydrogène, dans la capsule qui contient déjà la première solution. Les liquides réunis sont agités au contact de l'air ; puis on recueille l'indigotine produite, on la lave, on la desséche et on la pèse.

Leuchs (1) a apporté une modification à ce procédé ; au lieu d'exposer à l'air la solution d'indigo blanc, il l'acidule par l'acide sulfurique et oxyde en l'additionnant d'une solution de sulfate double de péroxyde de fer et d'ammoniaque ; la réaction est la suivante :

$$\underset{\text{Indigo blanc}}{C_{16}H_{12}Az_2O_2} + Fe_2O_3 = \underset{\text{Indigotine.}}{C_{16}H_{10}Az_2O_2} + 2FeO + H_2O$$

On détermine ensuite, au moyen d'une liqueur titrée de bichromate de potasse, la quantité de protoxyde de fer produite par la réduction du sulfate ferrique.

Arrivons maintenant aux applications de l'indigo dans la teinture.

Les procédés employés pour obtenir sur coton des bleus d'indigo bon teint reposent tous sur la transformation de l'indigotine en indigo blanc. Ce dernier composé étant soluble dans une liqueur alcaline peut être ainsi introduit dans la fibre ; si on

(1) Zeitschrift fur Chemie [2] V. 159.

expose alors le tissu à l'air, l'alcali se combine avec l'acide carbonique de l'atmosphère et l'indigo blanc mis en liberté absorbe l'oxygène et se transforme en indigo bleu.

Parmi les composés dont on se sert dans la pratique, pour réduire l'indigo en présence des alcalis, il faut citer le protoxyde de fer du sulfate, le protoxdde d'étain combiné avec un alcali, le protochlorure d'étain, le trisulfure d'arsenic et le glucose. Certaines fermentations spéciales ont été également utilisées.

En thèse générale, les procédés de réduction peuvent être divisés en deux classes, ceux qui se font à froid et ceux qui se font à chaud. Les procédés à chaud sont principalement applicables à la teinture de la laine, ceux à froid à celle du coton.

La méthode la plus ancienne et la plus employée encore aujourd'hui pour monter les cuves d'indigo à froid consiste à introduire dans une cuve, contenant environ 10,000 litres d'eau, 30 kil. d'indigo finement pulvérisé, 90 kil. de chaux éteinte et 60 kil. de sulfate ferreux ou vitriol vert (parfaitement exempt de cuivre); on n'ajoute ces deux derniers corps que par petites portions. La majeure partie de la chaux employée se combine avec l'acide sulfurique du sel de fer pour produire du sulfate de chaux ou gypse et le protoxyde de fer mis en liberté opère la réduction de l'indigo, en se transformant en péroxyde; en même temps l'indigo blanc ainsi formé se dissout dans le liquide rendu alcalin par l'excès de chaux. Il est toujours bon d'introduire d'abord la chaux dans la cuve et d'en bien pallier (agiter) le contenu avant d'ajouter la couperose, afin qu'il y ait de la chaux en solution pour dissoudre l'indigo blanc. D'un autre côté, il faut veiller à ce que la chaux ne soit pas en trop grand excès, parce que, comme nous l'avons déjà indiqué, l'indigo blanc forme avec la chaux deux composés, l'un soluble, l'autre insoluble; si ce dernier se produisait, l'indigo contribuant à sa formation serait perdu pour la teinture.

Ce n'est pas là cependant la plus grande cause de perte d'indigo dans les cuves; le composé qui immobilise le plus d'indigo

est une combinaison d'indigotine avec le protoxyde de fer; ce composé est un précipité floconneux, vert, très-volumineux, qui, avec le sulfate de chaux, est une grande source d'ennuis pour le teinturier et augmente la difficulté d'obtenir des teintes uniformes.

L'indigo ainsi combiné avec le fer s'accumule dans les cuves épuisées. Il y a quelques années, l'auteur de cet ouvrage a imaginé le procédé suivant pour régénérer cet indigo : on syphonne le liquide clair restant dans les cuves épuisées, on fait passer dans un bac au moyen d'une pompe, la bouillie pâteuse verte et on laisse au fond de la cuve la chaux et les impuretés qui l'accompagnent. A la bouillie contenue dans le bac on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu, pour dissoudre le carbonate de chaux et la chaux qui peuvent s'y trouver, puis environ 10 % d'acide chlorhydrique concentré, afin de décomposer l'indigotate de chaux ; on laisse reposer le tout pendant 12 heures. On syphonne alors le liquide clair et on ajoute de l'acide chlorhydrique au résidu, jusqu'à ce que le mélange soit fortement acide. On détruit ainsi le composé ferreux; il se produit du chlorure de fer et l'indigo blanc, mis en liberté, se convertit rapidement en indigotine, que l'on recueille et que l'on lave. On régénère ainsi de 10 à 15 % de l'indigo primitivement employé au montage de la cuve et cette méthode permet de rendre utilisable, à 2 ou 3 % près, la totalité de l'indigo mis en œuvre.

Il est très-important dans ce procédé de teinture, ainsi que dans le suivant, que l'indigo soit en poudre très-fine, pour faciliter sa réduction. On emploie pour cette pulvérisation différentes formes d'appareils; celui qui est le plus en usage consiste en une cuve, dans laquelle sont deux meules de pierre; l'inférieure est fixe, tandis que la supérieure est animée d'un mouvement de rotation; au fond de la cuve est un robinet, permettant d'en faire sortir le contenu. On broie l'indigo entre les pierres avec de l'eau et aussitôt que le mélange a atteint la consistance de la crême, on le soutire et on le reçoit sur un

tamis placé au-dessus d'un baquet. Tout ce qui n'est pas réduit en poudre assez fine est ainsi retenu et on le broie de nouveau.

MM. R. Schlœsser et Cie, de Manchester, ont fait faire, il y a quelques années, un progrès notable au montage des cuves à froid. L'invention du procédé mis en pratique par MM. Schlœsser et Cie semble due à MM. Cohen frères de Rouen qui l'ont breveté le 4 septembre 1867. Avec ce procédé, il n'y a plus à craindre les volumineux précipités de sulfate de chaux, la formation de l'oxyde de fer et la combinaison de cet oxyde avec l'indigo; bien plus, comme le bain reste bien plus fluide, les pièces sont moins susceptibles de se trouver tachées et on obtient de meilleurs résultats. Le résidu insoluble qui se rassemble au fond des cuves n'occupe plus que le septième du volume de celui qui se produit dans les cuves ordinaires à la couperose, de sorte que l'on peut se servir plus longtemps des cuves et qu'il y a économie de temps et d'indigo. Pour monter ces nouvelles cuves on emploie, pour 10,000 litres d'eau, 10 kilog. d'indigo en poudre, 15 kilog. de tournure de fer, 15 kilog. de zinc en poudre et 17 kilog. de chaux vive; on pallie de temps en temps pendant 24 heures et au bout de ce temps la cuve est prête à servir. Si le liquide ne paraît pas assez concentré, on ajoute un peu de chaux et de zinc.

La théorie de ce procédé est la suivante : le zinc, en présence de la chaux, s'empare de l'oxygène de l'eau et l'hydrogène mis en liberté convertit l'indigotine en indigo blanc qui se dissout dans l'excès de chaux.

Dans la manœuvre de ces cuves, deux difficultés peuvent se présenter : d'abord la formation d'une grande quantité de mousse à la surface du liquide, ensuite la turbidité du liquide. Ces deux effets sont dus à la présence dans l'eau d'un excès de matière réductrice; on y remédie aisément en palliant vivement la cuve de temps en temps; on dégage ainsi l'hydrogène de la mousse et on amène l'indigo du fond de la cuve, de sorte qu'il peut réagir sur les corps en suspension; cette agitation

facilite en outre la clarification du liquide et la cuve est bientôt prête à être employée.

Un autre mode de montage de la cuve d'indigo, avec lequel on obtient des résultats bien satisfaisants, a été récemment introduit dans la pratique par MM. Schutzenberger et Lalande (1). Il est basé sur le pouvoir réducteur considérable que possèdent les sels de l'acide hydrosulfureux H_2SO_2. Il y a quelques années Schutzenberger (2) eut l'occasion d'étudier une réaction déjà connue et consistant en ce fait que si l'on introduit du zinc dans une solution aqueuse d'acide sulfureux, le métal se dissout sans dégager d'hydrogène, et le liquide prend une couleur jaune et acquiert des propriétés décolorantes remarquables. Schutzenberger reconnut que ces propriétés étaient dues à la présence d'un acide jusqu'alors inconnu, l'acide hydrosulfureux H_2SO_2. Il s'assura en outre que, par l'action du zinc sur les bisulfites solubles, il se produit des hydrosulfites doués des mêmes propriétés que l'acide lui-même. Le procédé adopté pour appliquer cette réaction à la préparation des cuves d'indigo est le suivant : on agite en vase clos, pendant une heure, de la grenaille de zinc avec une solution de bisulfite de soude à 30°B; on soutire ensuite le liquide et on l'additionne d'un léger excès de lait de chaux, afin de précipiter le zinc en solution. Au liquide clair, contenant les hydrosulfites de sodium et de calcium, on ajoute de l'indigo en poudre fine et une quantité de chaux ou de soude suffisante pour dissoudre l'indigo blanc produit par l'action réductrice de l'hydrosulfite sur l'indigotine.

Pour teindre le coton en écheveaux dans l'une ou l'autre de ces cuves, on le trempe pendant quelques minutes dans la cuve et on l'expose à l'air; il devient alors vert, puis bleu. On répète

---

(1) Brevet du 23 octobre 1871, enregistré sous le n° 93106. Voir aussi le *Moniteur scientifique*, année 1873.

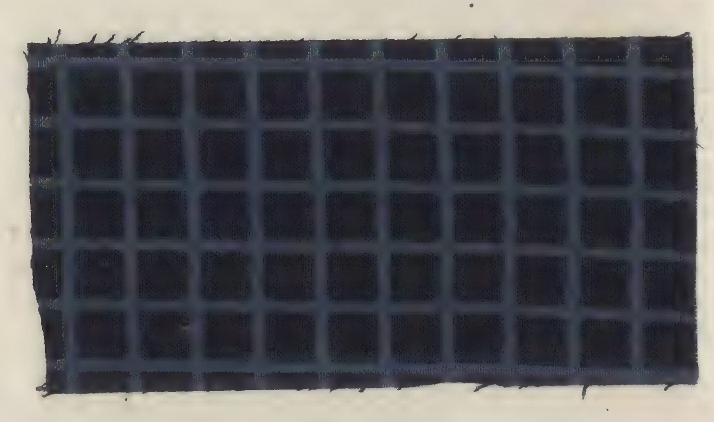
(2) Annales de chimie et de physique [4], juillet 1870.

l'opération jusqu'à ce que les écheveaux présentent la teinte voulue; on les passe alors en bain d'acide sulfurique étendu, puis on les lave et on les fait sécher.

Pour teindre le calicot, on tend les pièces sur des cadres; on les passe d'abord en bain faible d'eau de chaux, puis on les trempe dans la cuve d'indigo (*cuvage*). Au bout d'un quart d'heure d'immersion, on retire le cadre et on l'expose à l'air pendant environ le même temps (*déverdissage*); on cuve alors de nouveau, puis on déverdit, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on ait obtenu la teinte voulue; on passe enfin en bain faible d'acide sulfurique, on lave et on sèche.

Les cuves à froid sont principalement employées lorsque l'on veut obtenir des dessins blancs et jaunes sur fond bleu. Il y a deux procédés distincts pour produire des blancs; l'un consiste à imprimer sur le tissu, avant la teinture à la cuve, des substances (*réserves*) susceptibles d'empêcher la fixation de l'indigo; l'autre consiste à enlever l'indigo, aux endroits qui doivent rester blancs, au moyen d'agents chimiques oxydants (*enlevage*).

Pour les réserves, on dissout dans 9 litres d'eau 1 kilog. de nitrate et 3 kilog. de sulfate de cuivre et on ajoute à la solution 4 kilog. de terre de pipe, 1 kilog. de farine et 1 kilog. de résidus provenant de la fabrication de l'amidon de blé. On imprime cette pâte sur les parties du tissu qui doivent rester blanches, puis on étend les pièces pendant deux ou trois jours, selon le genre que l'on veut produire; on les dispose ensuite sur les cadres et on les trempe dans la cuve; l'indigotine se fixe sur les parties non imprimées, mais ne colore pas celles sur lesquelles la réserve a été appliquée; cette absence de coloration est due en partie à la résistance mécanique de la terre de pipe et à l'insolubilité de la pâte employée, mais surtout à l'oxygène des sels de cuivre qui oxyde l'indigo blanc avant qu'il n'ait pu pénétrer dans la fibre et empêche ainsi sa fixation.



RÉSERVE (1).

La méthode des enlevages, employée pour la première fois par M. John Mercer, d'Accrington, se pratique de la manière suivante : on teint d'abord le tissu à l'indigo d'une façon uniforme, puis on le foularde dans une solution bichromate de potasse contenant environ 50 grammes d'alcali par litre d'eau, et l'on fait sécher. Ces deux dernières opérations doivent être faites dans un endroit un peu obscur, attendu qu'une lumière trop vive nuirait à la beauté du bleu et pourrait même altérer la solidité du tissu. On imprime ensuite avec un enlevage contenant de l'acide oxalique, tartrique, citrique et quelquefois même chlorhydrique. Pour l'impression au rouleau, cependant, Persoz donne la formule suivante : dans 3 litres d'eau, on dissout 1 kilog. d'acide oxalique ; d'autre part on fait une pâte avec 1 $^1/_2$ litre d'eau, 3 kil. $^1/_2$ de farine grillée, 5 kil. $^1/_2$ de sulfate de plomb et 600 grammes d'acide sulfurique, puis on mêle le tout. Quand le tissu, préalablement imprégné de bichromate, a été imprimé avec cet enlevage, on le lave immédiatement

(1) Cet échantillon et le suivant sont dus à l'obligeance de MM. Wood et Wright de Manchester.

dans de l'eau tenant en suspension un peu de craie, on le rince au clapot, on le passe en bain d'acide sulfurique faible et enfin on le lave à l'eau courante. L'action décolorante de cet enlevage est due à l'acide chromique mis en liberté par les autres acides introduits dans la pâte ; cet acide chromique convertit, par oxydation, l'indigo en isatine qui est soluble.



RÉSERVE ET ENLEVAGE COMBINÉS.

Lorsqu'on se propose de teindre le calicot en bleu uni, on remplace généralement la cuve proprement dite par une autre disposition, représentée dans la figure 10. On commence par

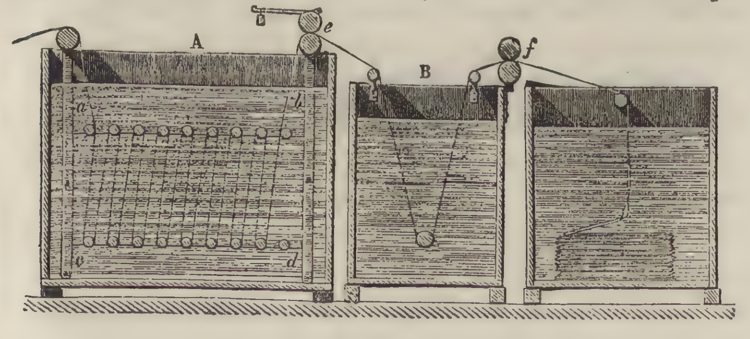


Fig. 10.

bien débarrasser les pièces de leur apprêt, puis on les fait passer sur une série de rouleaux *a*, *b*, *c*, *d*, dans une cuve A

tenant en solution de l'indigo réduit, de la couperose verte et de la soude caustique; cette cuve est maintenue à une température de 65°; on fait ensuite passer les pièces entre les deux rouleaux *e*, puis dans une seconde cuve B, remplie d'acide sulfurique étendu; cet acide neutralise la soude et précipite l'indigo blanc sur le tissu. Après avoir passé entre les deux rouleaux *f*, les pièces arrivent enfin dans une troisième cuve contenant de l'eau constamment renouvelée; cette eau, grâce à l'air qu'elle contient, oxyde rapidement l'indigo blanc et enlève en outre le sulfate de soude qui s'est produit. Il suffit alors de sécher et d'apprêter les pièces pour qu'elles soient en état d'être livrées au commerce.

Il existe encore un autre procédé de teinture en indigo, peu employé maintenant, mais qui était autrefois d'un usage très-général. Il donne un bleu pâle assez semblable au bleu que présentent souvent la faïence ou la porcelaine et c'est pourquoi les bleus ainsi produits sont connus sous le nom de *bleus faïencés*. Pour produire ces bleus, on imprime les pièces avec un mélange contenant de l'indigo finement pulvérisé et un peu d'acétate de fer, puis on les fait passer successivement dans 6 cuves. Les deux premières contiennent de la chaux; la troisième du sulfate de fer; la quatrième, une solution de soude caustique; la cinquième, de l'acide sulfurique étendu et la sixième, de l'eau. Lorsque l'on a obtenu la teinte voulue, on lave, on passe encore une fois en bain d'acide sulfurique faible et on lave de nouveau. Les réactions chimiques qui ont lieu dans ces opérations sont les mêmes que celles qui se produisent dans la cuve à froid ordinaire, si ce n'est qu'au lieu que l'indigo passe en solution, il se trouve réduit sur la surface du tissu et il est absorbé par la fibre aussitôt qu'il devient soluble.

Pour la teinture de la laine, on se sert des anciennes *cuves au pastel*, mais l'usage du pastel étant presque entièrement abandonné aujourd'hui, on a remplacé ce produit par l'indigo. On donne à ce genre de cuve le nom de *cuve d'Inde* qui vient sans doute de ce que le procédé a d'abord été mis en pratique

dans les Indes : la cuve d'Inde se monte de la façon suivante : A un bain contenant 1 kil. 3/4 de son, 1 kil. 3/4 de garance et 6 kil. de potasse, on ajoute 4 kil. d'indigo en poudre et on maintient le tout pendant plusieurs heures à une température de 93°. On laisse ensuite refroidir jusqu'à 37°, température à laquelle il se produit une fermentation. Au bout de 48 heures, l'indigo est devenu soluble, il est réduit par la décomposition, pendant la fermentation, du sucre et des autres produits contenus dans le son et la garance. Le bain doit alors avoir une couleur jaune verdâtre et être recouvert d'une écume d'un bleu cuivré.

On a apporté dans ces dernières années à ce genre de cuves des modifications qui dispensent de se servir de garance. On les prépare maintenant en ajoutant à l'eau, à une température de 93°, 20 seaux de son, 13 kil. de cristaux de soude, 6 kil. d'indigo et 2 1/2 kil. de chaux éteinte ; au bout de 5 heures, on laisse refroidir jusqu'à 37° ; la fermentation se produit et l'indigo se dissout dans l'alcali. La manœuvre de ces cuves exige beaucoup de soin et d'expérience, car, lorsque la fermentation est trop lente, l'indigo n'est pas convenablement réduit et, si elle est trop rapide, il y a perte d'une grande quantité d'indigo. Les recherches de Schunck, dont nous avons parlé plus haut, donnent la raison de cette perte d'indigo, et font connaître en même temps les moyens de l'éviter. Nous pouvons répéter ici ce que nous avons déjà dit, à savoir que si la fermentation devient alcoolique et acétique, il y a formation des composés d'indigo non oxydables décrits par Schunck.

Aux cuves à chaud se rattache celle de M. Leuchs (1), de Nuremberg, qui opère la réduction de l'indigo au moyen de certaines matières organiques. Ces substances sont la pectose, la pectine et l'acide pectique, corps fournis en abondance par les pommes, les poires, les groseilles à maquereau et autres fruits, ainsi que par les melons et autres cucurbitacées ; on les

(1) Technologiste XXVII, 128.

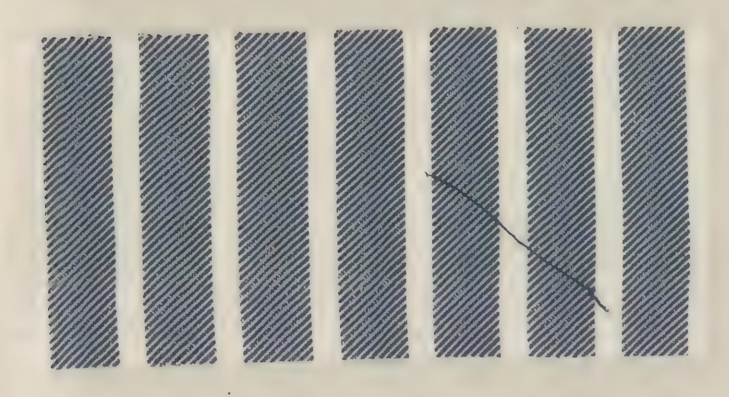
extrait cependant encore en plus grande quantité et à meilleur marché des navets et des carottes. Voici le procédé adopté par M. Leuchs : on chauffe à 75° 100 kil. de lessive de soude d'une densité de 1,35 et on ajoute 1 kil. d'indigo en pâte. Dans ce liquide alcalin, on suspend une cage de fer contenant de 15 à 20 kil. de navets hachés, puis on porte à l'ébullition. La pectose insoluble des navets se trouve bientôt convertie en acide pectique soluble et l'indigo est réduit et dissous. Il est bon de tenir le liquide autant que possible à l'abri du contact de l'air. On laisse refroidir, on verse la solution dans 200 litres d'eau et l'on teint dans le liquide étendu ainsi obtenu. L'inventeur considère ce procédé comme plus avantageux que les anciens, en raison du peu de frais qu'il occasionne. Il ne faut que 9 kil. de navets pour réduire 1 kil. d'indigo, en outre on évite la perte d'indigo qui se produit dans le procédé à la couperose et il ne se forme aucun dépôt. Le peu de temps qu'exige la préparation de la cuve est un grand avantage, comparé avec la longueur du procédé par fermentation, et les pièces teintes dans cette nouvelle cuve n'ont pas besoin d'être passées à l'acide pour fixer l'indigo et lui donner du brillant.

L'indigo est encore appliqué sur les tissus par voie d'impression à l'état d'indigo blanc. Pour cela, on ajoute du protochlorure d'étain à une solution d'indigo réduit par le protosulfate de fer. On obtient ainsi un précipité blanc que l'on recueille sur un filtre en le tenant autant que possible à l'abri du contact de l'air ; on peut aussi mêler ensemble de l'indigo en poudre fine, de la soude caustique et du protochlorure d'étain; on chauffe ce mélange jusqu'à ce que l'indigo soit réduit et on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique, afin de précipiter le composé d'indigo blanc et d'étain.

On lave le précipité, on le mélange avec précaution à de la gomme et on l'imprime comme d'ordinaire, mais il est nécessaire de conduire les opérations aussi rapidement que possible, parce que tout l'indigo blanc qui se trouve oxydé avant d'avoir pénétré le tissu est perdu pour l'imprimeur. Pour faciliter l'ab-

sorption de l'indigo blanc par la fibre, on passe les pièces dans un lait de chaux, aussitôt après l'impression. La chaux décompose le chlorure d'étain, et l'indigo blanc, mis en liberté au contact de la fibre, se convertit peu à peu en indigo bleu. On lave alors parfaitement les pièces et on les passe en bain faible d'acide sulfurique pour fixer complétement l'indigo sur le tissu.

Le procédé Schutzenberger et Lalande, décrit plus haut, a servi également de base à une nouvelle méthode d'impression donnant des teintes plus belles et des dessins plus nets que la précédente. Elle consiste à employer une solution concentrée d'indigo réduit, contenant encore un grand excès d'hydrosulfites et épaissie de la manière ordinaire. L'oxydation se fait en exposant les pièces pendant 12 ou 14 heures à la chambre chaude, puis on les lave et on les passe au savon. L'échantillon suivant est dû à l'obligeance de MM. Edmond Potter et Cie de Manchester.



PROCÉDÉ SCHUTZENBERGER ET LALANDE.

Il y a quelques années MM. Thomas Hoyle et fils ont fabriqué d'excellents spécimens de ce genre d'impression à l'indigo réduit. Leur succès était dû à une ingénieuse méthode de protéger l'indigo blanc contre l'action de l'air. Ils faisaient

arriver dans la machine à imprimer, tout autour des rouleaux, un courant de gaz d'éclairage. Ils ont cependant abandonné au bout de quelque temps ce mode d'opérer, en raison des fâcheux effets produits par le gaz sur la santé des ouvriers.

L'indigo réduit sert principalement dans la fabrication d'un genre particulier d'indiennes, dont les dessins rouges, bleus, verts et jaunes doivent être obtenus avec des couleurs bon teint. Pour arriver à ce but, on teint d'abord en garance pour produire les rouges, et on imprime les autres couleurs au bloc. Cette dernière opération est longue et coûteuse, aussi un certain nombre d'indienneurs ont-ils essayé d'imprimer les mordants de garance en même temps que le composé contenant l'indigo réduit et de ne teindre en garance qu'après oxydation de l'indigo. Les résultats obtenus ont été en général peu satisfaisants ; l'oxyde d'étain ne pouvait être complétement enlevé et ce qui restait fixait une certaine quantité d'alizarine. Par suite, les bleus prenaient une teinte violette et les verts une teinte olive.

Feu M. J. Lightfoot, d'Accrington, est parvenu, il y a quelque temps, à vaincre ces difficultés en évitant avec soin tout excès d'oxyde d'étain dans la combinaison de ce corps avec l'indigo réduit. Il s'était, en effet, assuré par l'expérience que c'est l'excès d'oxyde d'étain qui altère les teintes. D'après son brevet, pris en décembre 1867 sous le n° 3668, il emploie les proportions suivantes : on fait bouillir ensemble $4^{lit},5$ de lessive de potasse ou de soude, 548 grammes d'indigo en poudre fine ou une quantité équivalente de pâte d'indigo et 548 grammes de cristaux d'étain ; on ajoute $4^{lit},5$ d'eau bouillante et on laisse refroidir le tout : on dissout d'autre part, dans $13^{lit},5$ d'eau, 240 grammes de sucre ou 450 grammes de mélasse et on verse dans cette solution le liquide précédent. Enfin on ajoute au tout $3^{lit},4$ d'acide acétique à 6° B., ou $1^{lit},4$ d'acide chlorhydrique, ou $0^{lit},5$ d'acide sulfurique, préalablement additionnés de $0^{lit},5$ d'eau. Il se forme un précipité qui est un composé d'indigo blanc et de protoxyde d'étain. On jette ce précipité sur

un filtre et on laisse couler le liquide jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 4^{lit},5 de matière sur le filtre. On épaissit avec 1^{kil},350 ou 1^{kil},800 de gomme de Sénégal ou autre épaississant. M. Lightfoot mentionne dans son brevet que l'on peut remplacer l'étain en poudre ou en grenaille par de l'oxyde d'étain dissous dans un alcali. Nous devons à l'obligeance de MM. F. W. Grafton et Cie, de Manchester, le magnifique échantillon suivant obtenu par ce procédé.



PROCÉDÉ LIGHTFOOT.

Comme les couleurs vapeurs prennent tous les jours plus d'importance, la découverte d'un bon procédé de fixation de l'indigo par la vapeur serait d'une grande importance, mais on n'est encore arrivé, sous ce rapport, à aucun résultat complétement pratique. M. E. Schlumberger a imaginé un procédé au moyen duquel on fixe bien la couleur, mais qui est trop coûteux pour pouvoir être appliqué en grand. Il consiste à mêler ensemble les substances suivantes :

Mélange de 20 parties d'indigo en poudre fine avec 8 parties d'eau	4	parties.
Cyanure de potassium fondu	4	»
Oxyde d'étain hydraté, en pâte	4	»
Eau gommée	13	»

On imprime et on vaporise. Sous l'action de la vapeur, le cyanure de potassium se décompose en potasse et en acide prussique et l'indigo, réduit par l'oxyde d'étain, se dissout dans l'alcali et peut alors se fixer sur le tissu.

Il est important dans l'impression de l'indigo, aussi bien que dans la préparation des dérivés sulfuriques dont nous avons parlé plus haut, de se servir d'indigo aussi pur que possible. Cette nécessité a donné naissance à deux procédés au moyen desquels on prépare ce que l'on appelle dans le commerce l'*indigo raffiné*. Le premier procédé consiste à chauffer l'indigo avec de l'acide chlorhydrique étendu, pour dissoudre la chaux et les autres matières minérales, ainsi que l'amidon qu'il peut contenir; on le lave ensuite et on le fait bouillir avec une solution faible de soude caustique, pour enlever la chlorophylle et les matières résineuses. Enfin on le lave, on le comprime et on le desséche. Le second procédé a été imaginé, il y a un certain nombre d'années, par l'auteur de cet ouvrage, pour MM. Haas et Cie, de Leeds. Il repose sur la conversion en indigo blanc de l'indigotine contenue dans l'indigo brut, et la réoxydation de ce produit sous l'influence de l'air. Pour effectuer ces deux opérations successives, on place dans une cuve 1 partie d'indigo en poudre fine, 2 parties de couperose verte, et 200 parties d'eau contenant 10 % de soude caustique. On chauffe à la vapeur et on maintient pendant quelque temps à l'ébullition, puis on laisse refroidir. On soutire le liquide clair et on l'expose, dans des vases plats, à l'action de l'air. L'indigotine se précipite presque pure.

Terminons ce chapitre sur l'indigo en signalant ce fait remarquable que cette matière colorante se produit parfois dans l'économie humaine. Les médecins ont observé à plusieurs reprises que l'urine, sécrétée dans certaines conditions pathologiques, devenait brune et même bleue sous l'influence de l'air. Hassel découvrit que dans certains cas cette coloration était due à de l'indigo, mais c'est à Schunck que l'on doit l'étude de ce phénomène. Dans trois mémoires présentés à la Société

Royale, il a démontré que, dans ces cas, l'urine contient de l'indican. Il a reconnu également que l'indican se rencontre très-souvent dans l'urine des personnes en bonne santé et que cela a lieu surtout chez les individus qui ne prennent pas assez d'exercice; il est parvenu plusieurs fois à produire cet effet sur lui-même, en introduisant dans son alimentation une grande quantité de sucre.

CHAPITRE VII

COCHENILLE, KERMÈS, GOMME-LAQUE, LAC-DYE, LAC-LAKE ET MUREXIDE.

Cochenille, Kermès et Lac-dye. — Ces matières colorantes dérivent du règne animal, elles sont fournies en effet par trois espèces distinctes de *Coccus*, genre d'insectes appartenant à l'ordre des hémiptères et à la tribu des gallinsectes.

La *Cochenille, Coccus cacti,* vit et se reproduit sur certaines variétés de cactus originaires du Mexique et principalement sur le nopal.

Le *Kermès, Coccus ilicis,* se rencontre sur une espèce de chêne nommé *Ilex* ou *Quercus coccifera* qui croît en Espagne, dans le sud de la France, en Italie et dans les îles de l'Archipel grec (pricipalement dans celle de Candie). Le kermès de Pologne, *Coccus polonicus radicens,* vit sur les racines du *Scleranthus* de Pologne et le kermès russe, *Coccus uva ursi,* se trouve en Ukraine sur l'*Arctostaphylos uva ursi.*

La *Lac-dye* est fournie par le *Coccus lacca* ou *ficus,* que l'on trouve en grande quantité sur le bananier, le genévrier et autres arbres des Indes.

Les matières tinctoriales fournies par ces insectes étaient bien connues des anciens, et elles étaient fort employées en Perse et dans l'Inde. Il n'est pas douteux que les Romains connaissaient le kermès et la lac-dye, cependant ces substances ne semblent pas avoir été en usage en Europe après la chûte de l'Empire romain. Elles ne sont pas, en effet, mentionnées par Giovanni Ventura Rosetti qui, en 1429, publia à Venise le premier ouvrage sur la teinture. Lors de la conquête du Mexique par les Espagnols, on trouva la cochenille en usage chez les indigènes qui l'employaient depuis des siècles. Peu de temps

après, elle fut importée en Europe, selon toute probabilité en 1518, et grâce au brillant et au bon teint des couleurs qu'elle produit, on en fit bientôt une très-grande consommation; cela résulte du moins de ce fait qu'en 1581 on en importait en Espagne environ 70,000 kilog. Depuis cette époque l'usage de la cochenille est devenu encore plus général, surtout après la découverte du splendide ponceau qu'elle donne avec la laine, lorsqu'on ajoute au bain des sels d'étain. En 1830 la culture de la cochenille fut introduite aux Canaries, à Ténériffe, à Java et en Algérie, et ces contrées en fournissent maintenant au commerce de grandes quantités. Les meilleures qualités viennent de la république de Honduras.

Cochenille. — L'insecte de la cochenille appartient à la tribu des gallinsectes, dont certains représentants se rencontrent dans nos pays, et sont bien connus des jardiniers en raison des ravages qu'ils exercent, particulièrement dans les serres.

Il n'y a rien de plus dissemblable en apparence que les deux sexes de ces singuliers insectes. La femelle, qui seule fournit la matière colorante, forme une masse molle presque dépourvue de membres, qui demeure attachée sur la plante à la place où elle a pris naissance et continue à en tirer sa nourriture jusqu'à ce qu'elle ait atteint son complet développement. Les mâles au contraire sont d'élégantes créatures, munies de deux ailes membraneuses et dont l'abdomen se termine par une paire de longs filaments. Ainsi que nous l'avons déjà dit, ces insectes vivent sur un cactus appelé nopal, *Cactus opuntia* ou *Cactus coccinilifera.* Cette plante est originaire du Mexique; elle y pousse à l'état sauvage et fournit des quantités considérables de cochenilles. Le nopal est aussi cultivé par les indigènes qui, en certains endroits, ont des jardins ou nopaleries contenant jusqu'à 60,000 plants. Les cochenilles provenant de ces deux sources sont de qualités bien différentes. Celle qui provient des nopals cultivés est de beaucoup supérieure et porte le nom de cochenille *mestèque* ou *grana fina;* celle que fournit la plante sauvage est appelée cochenille *sylvestre.*

Voici en quelques mots comment on cultive et prépare la cochenille. Au mois de mai dans es pays plats et au mois de novembre dans les régions montagneuses, les indiens enlèvent des tiges du cactus, sur lesquelles elles ont été conservées depuis la récolte précédente, les jeunes cochenilles femelles, puis ils les déposent sur des plantes en pleine croissance sur lesquelles elles se multiplient avec une grande rapidité. Au bout de deux ou trois mois, les insectes sont recueillis dans de petites corbeilles en paille ou dans des plats d'étain; la forme de ces vases est telle qu'ils peuvent entourer le pied de la plante et qu'il est facile d'y faire tomber les insectes au moyen d'une brosse. On tue alors les cochenilles de deux manières différentes : ou bien on les plonge dans l'eau bouillante et on les dessèche ensuite au soleil ou à l'étuve ; on obtient ainsi la cochenille noire ou *zacatilla;* ou bien on les met dans un sac et on les échauffe de suite à l'étuve; elles acquièrent ainsi un reflet blanc particulier qui caractérise la cochenille argentée ou *blanca.* On fait souvent, avant la mauvaise saison une nouvelle récolte de cochenille, dans ce cas, on gratte la plante avec un couteau, pour en faire tomber les insectes que l'on dessèche ; cette cochenille, de qualité inférieure, est vendue sous le nom de *granilla.*

Un kilogramme de cochenille sèche contient 140,000 insectes, et un hectare de nopalerie produit environ 300 kilog. de cochenille. On en importe chaque année en Europe des millions de kilog.

Si l'on place dans l'eau, pendant 15 heures, un de ces insectes desséchés, on le voit se gonfler et prendre une forme hémisphérique et l'on peut alors distinguer ses différentes parties. On reconnaît qu'il est formé d'anneaux et muni de pattes. Si on le presse entre les doigts, il s'en échappe des milliers de petits granules rouges qui ne sont autre chose que ses œufs.

La cochenille a été l'objet de plusieurs recherches chimiques. D'après John, qui l'a étudiée en 1831, elle contient :

Matière colorante, demi-solide, soluble dans l'eau et l'alcool	50,0
Gélatine	10,5
Graisse cireuse	10,0
Mucus modifié	14,0
Membranes	14,0
Phosphates alcalins, chlorures et phosphates de chaux, de fer et d'ammoniaque	1,5
	100,0

Le principe colorant de la cochenille a été étudié pour la première fois en 1818, par Pelletier et Caventou, qui le considérèrent comme un corps azoté. Pour extraire ce principe de la cochenille, ils en éliminèrent d'abord les substances grasses au moyen de l'éther, puis dissolvèrent la matière colorante dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, il se forma un dépôt rouge ; ce dépôt fut redissous dans l'alcool et la solution agitée avec de l'éther. Il se forma ainsi un précipité auquel ils donnèrent le nom de *carmine;* ils lui assignèrent pour formule :

$$C_{16}H_{26}Az_2O_{10}$$

Arppe et Warren de la Rue reprirent cette question en 1847, et arrivèrent à cette conclusion que la matière colorante de la cochenille ne contient pas d'azote, bien qu'elle soit accompagnée par une substance azotée dont il est très-difficile de la séparer. Ils reconnurent que ce principe colorant possède des propriétés acides et lui donnèrent en conséquence le nom d'*acide carminique*. Les résultats de leurs analyses les conduisirent à la formule $C_{14}H_{14}O_8$.

Schutzenberger considère la carmine de Pelletier et Caventou comme un composé d'acide carminique avec une base azotée, peut-être la tyrosine.

Le procédé employé par Arppe et Warren de la Rue pour la

préparation de l'acide carminique a été légèrement modifié par Schutzenberger qui est parvenu à obtenir cet acide à l'état cristallin. On lave la cochenille à l'éther pour lui enlever les matières grasses qu'elle contient, et on la traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante. Au liquide rouge ainsi obtenu on ajoute une solution d'acétate de plomb légèrement acidulée par l'acide acétique; il se produit alors un précipité bleu-violet qui contient toute la matière colorante; la liqueur surnageante est incolore ou ne présente qu'une légère teinte jaune. Le précipité, une fois lavé à l'eau chaude, est formé principalement de carminate et de phosphate de plomb; il renferme en outre une petite quantité de composés azotés; la majeure partie de ces derniers est enlevée par le lavage et, si l'on concentre la liqueur filtrée, on obtient de petites aiguilles de tyrosine, tandis que les autres matières organiques restent en solution dans le liquide sirupeux.

On met le précipité plombique en suspension dans l'eau chaude et l'on ajoute de l'acide sulfurique en quantité nécessaire et suffisante pour décomposer le carminate sans attaquer le phosphate. L'acide carminique mis ainsi en liberté se dissout dans le liquide; après filtration de ce dernier, on l'évapore à siccité au bain-marie, à une température de 50°. On reprend ensuite le residu solide par l'alcool absolu et l'on obtient une solution qui, évaporée, donne par refroidissement des cristaux d'acide. Pour débarrasser ces cristaux d'une petite quantité d'une matière colorante jaune, on les dissout dans l'eau, on filtre, on évapore et on fait cristalliser de nouveau dans l'éther ou dans l'acool absolu.

Suivant Schutzenberger, la formule de l'acide carminique est $C_9H_8O_5$; suivant Schaller, au contraire, cette formule est $C_9H_8O_6$. Hlasiwetz et Grabowski (1) sont parvenus à préparer des combinaisons définies d'acide carminique avec le potassium

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, CXLI, 129.

et le baryum. L'étude de ces sels les a conduits à assigner à l'acide carminique la formule $C_{17}H_{18}O_{10}$.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide carminique avec les acides étendus, il se dédouble en sucre et en un nouveau corps, le *rouge de carmin* :

$$\underset{\text{Acide carminique}}{C_{17}H_{18}O_{10}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Rouge de carmin}}{C_{11}H_{12}O_7} + \underset{\text{Sucre}}{C_6H_{10}O_5}$$

Ce dédoublement de l'acide carminique en carmin et en sucre est très-intéressant; il montre que les matières colorantes du règne animal se forment de la même manière que celles du règne végétal, c'est-à-dire par la décomposition des glucosides. Il serait possible que la tyrosine que l'on trouve dans les décoctions de cochenille fût le produit de la décomposition d'un ferment particulier existant dans l'insecte, mais qui se trouve détruit par l'action de l'étuve ou de l'eau bouillante, pendant la préparation que l'on fait subir à la cochenille avant de la livrer au commerce.

Pour préparer le rouge de carmin, MM. Hlasiwetz et Grabowski précipitent par l'acétate de plomb une décoction de cochenille dans l'eau bouillante, lavent le précipité avec soin et le décomposent par l'acide sulfurique étendu. La liqueur rouge ainsi obtenue est séparée par filtration du sulfate de plomb et traitée par l'hydrogène sulfuré, pour éliminer les dernières traces de plomb. Après avoir de nouveau filtré le liquide, on le fait bouillir avec un peu d'acide sulfurique étendu, pour décomposer l'acide carminique, puis on le neutralise par le carbonate de baryte ; on sépare par filtration le sulfate de baryte et on précipite la matière colorante par l'acétate de plomb. On décompose le précipité par l'acide chlorhydrique étendu, on filtre, on traite par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb restant encore en solution, puis on évapore à une douce chaleur. On traite de nouveau le résidu par l'eau froide; la matière résineuse reste insoluble et l'on évapore la solution dans le vide sulfurique. On obtient ainsi une masse

d'un beau rouge pourpre, verte par réflexion et qui, pulvérisée, est rouge de cinabre. Ce corps est insoluble dans l'éther, mais donne avec l'eau et avec l'alcool de belles solutions rouges.

En fondant l'acide carminique avec de la potasse caustique, MM. Hlasiwetz et Grabowski ont obtenu une substance cristalline jaune, à laquelle ils ont donné le nom de *coccinine* $C_{14}H_{12}O_5$. Ce corps est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther, il est très-soluble dans les alcalis étendus et donne une solution jaune qui, au contact de l'air, passe d'abord au vert, puis au violet et finalement au rouge-violet.

L'acide carminique est insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'eau, l'alcool, le bisulfure de carbone et la benzine. Il ne se décompose pas à une température de 140° et se dissout sans décomposition dans les acides sulfurique ou chlorhydrique concentrés. Fixé sur les tissus et principalement sur la laine, il donne les couleurs les plus solides que l'on connaisse et sur lesquelles ni l'air, ni la lumière n'ont aucune action. L'hydrogène naissant le réduit et le convertit en un composé incolore. Ce corps exposé à l'atmosphère, régénère l'acide carminique. Le chlore, le brome et l'iode détruisent aisément cet acide.

Les propriétés générales des carminates ont été peu étudiées. Schutzenberger a cependant obtenu un carminate de soude cristallisé, auquel il a donné pour formule $Na_2O, C_9H_8O_5$ et MM. Hlasiwetz et Grabowski ont préparé ainsi des sels de potassium et de baryum ayant respectivement pour formules $C_{17}H_{16}K_2O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$ et $C_{17}H_{16}BaO_{10}$. Le sel de sodium cristallise en lames violettes.

Guignet (1) a récemment obtenu un carminate de chaux qu'il prépare en mélangeant une solution d'acide carminique avec un sel de chaux ; celui qui convient le mieux dans ce but est le bi-carbonate. Ce carminate se présente sous forme d'un précipité noir insoluble dans l'eau et dans l'alcool. L'acide acétique concentré dissout complétement ce précipité en donnant une

(1) Bulletin de la Société Chimique de Paris. [2] XVIII, 162.

solution d'un beau rouge vif. Lorsqu'on évapore cette dernière, le sel noir se dépose sans altération. Guignet le considère comme un carminate neutre, mais ne l'a pas analysé.

L'acide carminique donne avec les alcalis caustiques une belle coloration rouge; avec l'eau de chaux ou de baryte, avec les sels de baryum et avec les acétates de plomb et de cuivre, des précipités violets; avec le bichlorure d'étain, un précipité rouge; avec la crême de tartre ou l'oxalate de potasse, un précipité orangé. L'alumine enlève à une solution aqueuse d'acide carminique la totalité de sa matière colorante; il se produit ainsi une belle laque rouge qui, lorsqu'on la chauffe, passe d'abord au cramoisi, puis au violet. L'addition à cette laque d'un peu d'acide ou d'acétate d'alumine produit le même changement de couleur.

D'après les recherches de Warren de la Rue, l'action de l'acide azotique (d'une densité de 1,4) transforme l'acide carminique en un nouveau corps qui a reçu le nom d'*acide nitrococcusique*. La réaction est accompagnée d'un dégagement de vapeurs nitreuses et il se forme de l'acide oxalique, produit sans doute par la décomposition du sucre dont nous avons déjà parlé. La formule de l'acide nitrococcusique est $C_8H_5(AzO_2)_3O_3 + H_2O$. Il cristallise en belles écailles jaunes.

Ces résultats ont été confirmés par les travaux de Liebermann et Van Dorp. Ces chimistes ont également obtenu un corps analogue à la coccinine et auquel ils ont donné le nom de *ruficoccine*; ils le préparent en chauffant à 150° de l'acide carminique dissous dans l'acide sulfurique.

Une décoction de cochenille ne donne pas les mêmes réactions qu'une solution de carmin; cela est dû aux phosphates et à la tyrosine que contient la décoction de cochenille.

Les caractères de cette dernière sont les suivants :

Acides.	Coloration jaune-rouge, accompagnée d'un léger précipité.
Alcalis.	Coloration violette.

Eau de chaux.	Précipité violet.
Alun.	Coloration rouge, puis formation d'un précipité.
Chlorure d'aluminium.	Précipité rouge violacé; la liqueur surnageante devient cramoisi.
Chlorure d'étain acide.	Coloration jaune et formation d'un précipité cerise.
Chlorure d'étain ordinaire. . .	Précipité violet.
Bichlorure d'étain.	Coloration écarlate.
Sulfate ferreux.	Coloration gris violet et production d'un précipité.
Acétate de fer.	Précipité brun, qui passe bientôt au vert olive.
Sulfate de cuivre.	Précipité violet.
Sels de plomb.	Précipité violet.
Acétate de protoxyde de mercure.	Précipité rouge vineux.
Acétate de péroxyde de mercure.	Précipité brun rougeâtre.
Sulfate de zinc.	Précipité violet foncé.
Crême de tartre.	Précipité rouge.
Acide oxalique..	Précipité rouge.

En raison de son prix élevé, la cochenille est fréquemment falsifiée. Une des fraudes les plus communes est celle que l'on pratique à Nîmes et en d'autres endroits où l'on fabrique de la parfumerie. On laisse séjourner pendant quelque temps la cochenille dans l'eau, qui lui enlève une partie de sa couleur; on la desséche ensuite de nouveau et on la vend comme cochenille noire, ou bien on l'agite dans des sacs avec du talc ou du sulfate de plomb, pour en faire de la cochenille blanche. On découvre aisément cette dernière falsification en broyant la cochenille et jetant la poudre sur l'eau; le talc et le sulfate de plomb tombent au fond du liquide. Une bonne cochenille ne doit pas donner plus de 5 ou 6 % de cendres.

Il est bon en général, avant d'acheter de la cochenille, de s'assurer de sa valeur en déterminant son pouvoir tinctorial comparatif, et comme il est difficile de préparer de l'acide carminique, on prend pour point de comparaison un échantillon de bonne cochenille de qualité connue.

Les méthodes de comparaison dont on se sert sont très-variées, mais elles reposent toutes sur trois principes; on compare, ou bien les teintes des décoctions fournies par les deux échantillons, ou bien les quantités d'agent oxydant nécessaires pour décolorer ces décoctions, ou enfin les teintes qu'elles communiquent à des morceaux de flanelle d'égale dimension.

Dans les méthodes qui reposent sur la comparaison des teintes des solutions, on extrait la matière colorante de la cochenille en en faisant bouillir 1 gramme dans 1 litre d'eau additionné de 20 gouttes d'une solution saturée d'alun. Après avoir laissé bouillir pendant une heure, on laisse refroidir, on ramène les liquides à leur volume primitif et on les compare à l'aide du colorimètre. Comme on a, dans ces dernières années, modifié cet instrument de diverses manières et qu'il s'applique à l'essai d'un certain nombre de matières colorantes, nous ne le décrirons que dans le chapitre consacré à l'étude générale de l'essai des matières colorantes. Nous renvoyons donc le lecteur à ce chapitre.

Parmi les procédés qui reposent sur la destruction de la matière colorante, on peut citer celui de Robiquet qui se servait d'une solution d'hypochlorite de chaux et celui récemment publié par Merrick et qui repose sur l'emploi d'une solution titrée de permanganate de potasse. Cependant le meilleur des procédés de cette classe est celui de Penny : on traite $1^{gr}25$ de cochenille par environ 60 cent. cubes d'une solution étendue de potasse et on étend le tout avec 120 cent. cubes d'eau. On prépare ensuite une solution de prussiate rouge contenant une partie de sel pour deux cents parties d'eau et, au moyen d'une burette, on verse cette liqueur titrée goutte à

goutte dans la solution de cochenille, jusqu'à ce que la couleur pourpre de celle-ci se soit changée en un rouge brun sale. La quantité de solution de prussiate nécessaire pour oxyder la cochenille à essayer, comparée à celle qu'exige l'oxydation de la même quantité de cochenille type, donne la valeur de l'échantillon.

Ces deux sortes de méthodes ne donnent cependant que des résultats approximatifs; la cochenille contient en effet des principes organiques, autres que l'acide carminique, et qui, se trouvant oxydés en même temps que ce dernier, conduisent à des résultats inexacts.

Le troisième mode d'essai est le seul qui puisse inspirer une entière confiance; il consiste à teindre de la flanelle en écarlate ou en cramoisi avec la cochenille type et celle à essayer, et à comparer ensuite les teintes des échantillons obtenus. La composition des bains est la suivante :

Pour écarlate :

Eau.	1 litre.
Crême de tartre.	2 grammes.
Sel d'étain.	2 —
Cochenille finement pulvérisée.	1 —

Pour cramoisi.

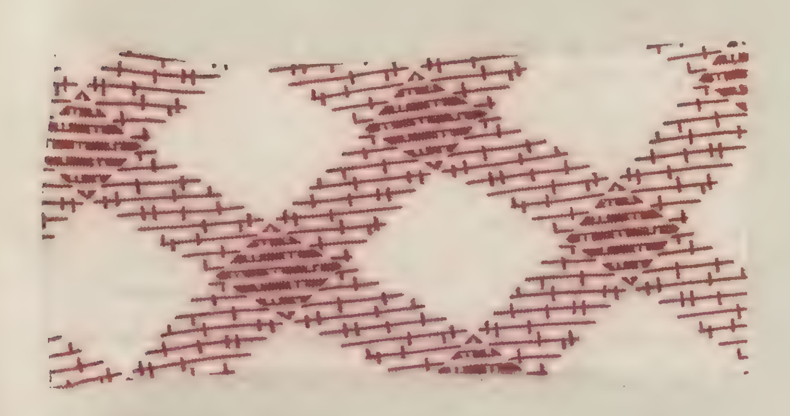
Eau	1 litre.
Crême de tartre.	0gr,75
Alun.	1gr,50
Cochenille.	1 gramme.

On plonge dans chaque bain un morceau de flanelle du poids de 6 à 7 grammes et on le teint aussi foncé que possible ; on le remplace ensuite par un autre morceau semblable que l'on laisse dans le bain jusqu'à ce que ce dernier soit complétement épuisé. Nous ferons remarquer ici que, toutes les fois que l'on fait des essais comparatifs de teinture, on doit les faire sur le même bain-marie, afin de se mettre bien dans les mêmes conditions. Cet essai donne de bons résultats toutes les fois que la cochenille à essayer ne contient pas de bois de Brésil ou de

produits dérivés de cette matière colorante. On s'assure de la présence de ce principe colorant en ajoutant à la décoction de cochenille un excès d'eau de chaux; si la cochenille est pure, toute la matière colorante est précipitée; si, au contraire, elle contient de la brésiline, le liquide reste violet.

La cochenille sert principalement à teindre la soie et la laine; la teinture se fait dans des bains préparés de la même manière que ceux dont on se sert pour l'essai comparatif qne nous venons de décrire. Malheureusement les belles couleurs ainsi obtenues sont altérées par les alcalis et le savon, qui leur communiquent une teinte violette.

On emploie également la cochenille dans l'impression du calicot pour produire des roses et des rouges, genre vapeur. L'échantillon suivant de rose de cochenille est dû à l'obligeance de MM. Wood et Wright.



ROSE DE COCHENILLE, GENRE VAPEUR.

On peut à l'aide de la cochenille, obtenir, sur laine, soie et coton, des violets et des mauves, ainsi que le montre l'échantillon suivant, qui provient de la fabrique de MM. Z. Heys et fils, de Barrhead près Glasgow.



COCHENILLE AMMONIACALE.

Ces teintes s'obtiennent en combinant l'ammoniaque avec la matière colorante de la cochenille; on constitue ainsi un nouveau produit, la *cochenille ammoniacale.*

Cochenille ammoniacale. Quand on laisse en contact, pendant plusieurs semaines, une partie de cochenille avec trois parties d'ammoniaque, il se produit une réaction chimique entre l'ammoniaque et l'acide carminique; ce dernier perd de l'oxygène et l'ammoniaque de l'hydrogène; une molécule d'eau se trouve ainsi éliminée et il se forme un amide auquel on a donné le nom de carminamide. Suivant Schutzenberger, cette réaction peut être représentée par l'équation :

$$\underset{\text{Acide carminique.}}{C_9H_8O_5} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH_3} = \underset{\text{Eau.}}{H_2O} + \underset{\text{Carminamide.}}{C_9H_9AzO_4}.$$

Une solution de carminamide ne donne pas, comme l'acide carminique, de précipité écarlate avec l'oxychlorure d'étain; le précipité qu'elle donne avec ce réactif est d'un beau violet.

Les cramoisis, violets et mauves que produit la carminamide ne sont pas altérés par les acides.

La cochenille ammoniacale se trouve dans le commerce sous deux formes différentes, en pâte épaisse ou en tablettes. On

prépare la pâte en mélangeant une partie de cochenille en poudre fine avec cinq ou six parties d'ammoniaque; on abandonne le mélange à lui-même pendant deux ou trois jours, puis on chauffe jusqu'à ce que l'on ait chassé environ les deux tiers de l'ammoniaque. La pâte est alors prête à être livrée au commerce.

Les tablettes se font en laissant macérer en vase clos, pendant un mois, trois parties d'ammoniaque avec une de cochenille. Au bout de ce temps, on ajoute au mélange 40 % d'alumine en gelée et on chauffe le tout dans un vase de cuivre étamé, jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque ait complétement disparu. Une fois froide, la masse est mise sous forme de tablettes.

Carmin; laque carminée. On prépare ces magnifiques couleurs, non pas au moyen de l'acide carminique, mais à l'aide d'une décoction de cochenille, attendu que la matière animale de la cochenille semble nécessaire à leur production. Le carmin est une laque découverte accidentellement, à Pise, par un moine franciscain. Il avait fait, comme préparation médicinale, une solution de cochenille dans du bitartrate de potasse et un jour, ayant ajouté un peu d'acide à ce liquide, il fut surpris de voir se former un beau précipité rouge de carmin. Homberg, en 1656 fit connaître un procédé de préparation du carmin.

Bien que la préparation des premières qualités de carmin soit tenue secrète par les fabricants, on sait que les sels acides, tels que le bitartre et le bioxalate de potasse, sont généralement employés pour cette préparation et la recette suivante donne un produit très-satisfaisant : on chauffe 500 grammes de cochenille avec 10 litres d'eau dans lesquels on a dissous 30 grammes d'alun; puis on porte à l'ébullition et on maintient trois minutes à cette température. On laisse déposer, puis on décante le liquide clair et on l'abandonne à lui-même pendant quelques jours; on obtient ainsi un dépôt d'une quarantaine de grammes de carmin d'une très-belle couleur. On peut remplacer l'alun par de la crême de tartre.

D'après une autre recette, on fait bouillir pendant deux heures 75 litres d'eau avec 1 kilog. de cochenille ; on ajoute 90 grammes de nitrate de potasse pur ; on maintient à l'ébullition pendant trois minutes, on ajoute 120 grammes de bioxalate de potasse et on fait bouillir encore dix minutes. On laisse clarifier pendant un quart d'heure, puis on abandonne le liquide à lui-même pendant trois semaines dans des vases en verre plats. Au bout de ce temps, on enlève avec soin le liquide et la pellicule de moisissures qui le recouvre et l'on recueille le carmin déposé au fond des vases. On le desséche à l'ombre.

Comme le carmin est d'un prix très-élevé, il est souvent falsifié avec de l'amidon, du kaolin, du vermillon, etc. La complète solubilité du carmin pur dans l'ammoniaque permet cependant de décéler aisément ces fraudes.

Le carmin est vendu généralement à l'état de poudre impalpable ou sous forme de petites tablettes enveloppées de papier fin ; on en fait aussi des préparations à la gélatine et à l'albumine dont se servent les confiseurs. Le carmin est employé principalement par les artistes peintres, les fabricants de papiers peints et les imprimeurs sur indiennes.

On trouve dans le commerce, sous le nom de *laque carminée* ou *laque de Florence*, une qualité inférieure de carmin, qui, pendant longtemps a été fabriquée exclusivement à Florence ; on la prépare en additionnant d'alun une solution alcaline faible de cochenille.

Kermès. Cette matière colorante a été ainsi nommée par les Arabes, d'un mot qui signifie *petit ver*. Elle est connue en Orient depuis un temps immémorial et, suivant M. Girardin, Moïse en fait mention sous le nom de *jole*. Elle était aussi employée par les teinturiers Grecs et Romains et Pline la désigne sous le nom de *coccigranum*. D'après lui, la moitié du tribut que les Espagnols devaient aux Romains était payée avec cette matière et les Romains s'en servaient pour teindre en pourpre. Le *coccigranum* de Sicile était considéré comme la

plus mauvaise qualité, celui d'Emérita, en Lusitanie, comme la meilleure.

En Allemagne, depuis le neuvième jusqu'au quatorzième siècle, les serfs, entre autres redevances, étaient tenus de livrer aux couvents une certaine quantité de kermès. On le recueillait sur les arbres le jour de la Saint-Jean, entre onze heures et midi, avec des cérémonies religieuses et de là vint le nom qu'on lui donnait de *Johannisblut* ou sang de Saint-Jean. A cette époque, on envoyait à Venise une grande quantité de kermès d'Allemagne, pour la fabrication de l'écarlate de Venise sur laine.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, le kermès est fourni par le *Coccus ilicis*, insecte que l'on trouve sur l'*Ilex* ou *Quercus coccifera*. Cet arbrisseau pousse sur un sol pierreux dans les climats chauds, mais il n'est pas l'objet d'une culture spéciale.

La jeune femelle se fixe sous l'épiderme des feuilles ou des jeunes pousses du chêne au commencement du printemps. En grandissant, l'insecte fait gonfler l'épiderme de la plante, et il se forme une quantité d'excroissances assez semblables à des noix de galle, mais d'une teinte bleue verdâtre et recouvertes d'une poudre blanche. Pendant le mois de juin, c'est-à-dire avant l'éclosion des œufs, on enlève les animaux et on les tue en les aspergeant d'acide acétique et les exposant au soleil, puis on les dessèche. Cette opération leur donne la couleur rouge qu'on leur connaît dans le commerce.

Lorsqu'il est de bonne qualité, le kermès est gros, d'une odeur agréable et d'un goût âcre. Sa matière colorante est soluble dans l'eau et dans l'alcool; elle devient jaune ou brune sous l'influence des acides et violette ou cramoisie sous celle des alcalis. Le sulfate de fer la fait passer au noir et cette réaction est due sans doute à une petite quantité de tannin provenant du chêne sur lequel les insectes ont vécu.

Avec un mordant d'alun, le kermès teint la laine en rouge sang; avec les sels de fer, en gris violacé; avec les sels de cuivre et le bitartrate de potasse, en vert olive; avec le chlo-

rure d'étain et le bitartrate de potasse, en jaune, de cannelle.

Le kermès est peu en usage en Angleterre, mais il est fort employé dans le sud de la France, en Espagne, et en Turquie pour teindre le maroquin. C'est à lui qu'est dûe la couleur particulière de la coiffure appelée *fez*, que portent les Asiatiques.

Si les couleurs obtenues avec le kermès ne sont pas aussi brillantes que celles que donne la cochenille, elles ont, du moins, l'avantage de ne pas être altérées par le savon ou les alcalis étendus, ni par les produits de la transpiration.

Le kermès est encore employé, à Rome, à Florence et à Milan, pour colorer une boisson populaire connue sous le nom d'*Alkermès*.

Le principe colorant du kermès, est selon toute apparence, identique avec celui de la cochenille, mais il faut douze fois plus de kermès que de cochenille pour produire, avec un mordant d'étain, la même teinte d'écarlate.

Le kermès de Pologne et de Russie est employé uniquement dans les pays où on le récolte. On l'applique de la même façon que les autres qualités.

Gomme laque. — Lac-dye. La *gomme laque* est le produit d'une autre variété de *coccus* qui vit spécialement sur le *Ficus religiosa* ou figuier des Indes, c'est une substance résinoïde sécrétée par l'animal dans le but d'y renfermer ses œufs. Cet insecte, le *Coccus lacca* ou *ficus*, vit également sur le *Rhamnus jujuba* ou jujubier, le *Croton lacciferum*, le *Butea frondosa* et autres végétaux originaires des royaumes de Siam et d'Assam, du Pégu, du Bengale, et de la côte de Malabar.

Le *coccus lacca* se reproduit avec une telle rapidité que la matière résineuse dont il s'enveloppe ne tarde pas à recouvrir entièrement les branches et forme des masses d'une épaisseur d'un demi centimètre adhérant fortement au bois. Les indigènes détachent ces branches juste avant l'éclosion et les exposent au soleil pour tuer l'insecte. Ces branches sont vendues sous le nom de *laque en bâtons*. La laque de Siam est considérée

comme la meilleure, vient ensuite celle d'Assam et enfin celle du Bengale, qui est la moins épaisse et la plus irrégulière.

D'après le docteur John, la laque en bâtons présente la composition suivante :

Résine ordinaire odorante	65,83
Résine insoluble dans l'éther	16,67
Matière colorante analogue à celle de la cochenille	3,75
Substance balsamique amère	2,50
Extrait jaune	0,42
Acide de la laque en bâtons, acide laccique	0,63
Matière grasse analogue à la cire	2,50
Peaux d'insectes et matière colorante	2,08
Sels	1,04
Matières terreuses	0,62
Perte	3,96
	100,00

Hatchett avait trouvé :

Résine	68,0
Matière colorante	10,0
Cire	6,0
Gluten	5,5
Matières étrangères	6,5
Perte	4,0
	100,0

La laque en bâtons est une résine transparente rouge sombre, présentant une cassure vitreuse ; elle a une saveur amère, astringente et communique à la salive une couleur violette. Elle est insoluble dans les huiles et les essences, mais se dissout légèrement dans l'alcool. Elle est particulièrement soluble dans une solution aqueuse de borax.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus dissolvent aisément la matière colorante et la solution ainsi obtenue est quelquefois employée en Europe pour teindre la laine en écar-

late sans mordant; les couleurs ainsi obtenues sont moins brillantes que celles que donne la cochenille, mais elles sont moins altérées par les produits de la transpiration. Les alcalis et le savon leur communiquent cependant un reflet violet.

La laque en bâtons est fort en usage en Orient pour teindre les tissus de laine et le maroquin.

La laque en bâtons sert à préparer d'autres produits connus dans le commerce sous les noms de *laque en grains*, *laque en tablettes* et *laque en écailles*.

Pour préparer la *laque en grains* au moyen de la laque en bâtons, on sépare la laque elle-même des branches qui la supportent, on la concasse, puis on la triture sous l'eau dans un mortier. La majeure partie de la matière colorante se dissout pendant cette opération et les grains qui restent, après dessiccation au soleil, constituent la laque en grains.

Elle contient moins de matière colorante que la laque en bâtons et est beaucoup moins soluble. Sa composition est, d'après Hatchett :

Résine.	88,5
Matière colorante.	2,5
Cire.	4,5
Gluten.	2,0
Perte.	2,5
	100,0

La *laque en tablettes* n'est autre que la précédente fondue et coulée dans des moules.

La *laque en écailles* s'obtient en plaçant la laque en grains dans un sac en calicot, que l'on maintient au-dessus d'un feu de charbon jusqu'à ce que la résine soit fondue. On tord alors le sac de manière à exprimer la gomme laque fondue et on la reçoit sur une planche polie en bois de figuier des Indes. De cette façon la résine s'étend en plaques minces et prend la forme sous laquelle on la trouve dans le commerce. La laque en bâtons de Pegu, étant très-colorée, donne un laque en écailles

également très-foncée et par suite de qualité inférieure. La laque en bâtons de qualité moyenne, qui provient de Mysore, donne une bonne laque en écailles. Suivant Hatchett, la laque écailles contient :

Résine	96,9
Matière colorante	0,5
Cire	4,0
Gluten	2,8
Perte	1,8
	100,0

La *Lac-dye* et la *Lac-lake* ont été importées des Indes en Angletere en 1796; on les obtient toutes deux en traitant la laque en bâtons par une lessive alcaline faible. Pour préparer la *lac-lake*, on précipite par l'alun la solution ainsi obtenue, on recueille le précipité produit, on le façonne dans des moules en tablettes carrées d'environ 5 centimètres de côté et finalement on le dessèche.

D'après les analyses du docteur John ce produit se compose de :

Matière colorante	50
Résine	40
Alumine	9
Corps étrangers	1
	100

Les détails du procédé de préparation de la *lac-dye* sont tenus secrets; mais, en principe, ce procédé consiste à évaporer dans des vases plats la solution alcaline ci-dessus, soit sur un foyer de chaleur, soit au soleil. La lac-dye forme des tablettes carrées de 5 centimètres de côté et de 1 à 2 centimètres d'épaisseur. Elle vient en majeure partie de Calcutta.

Ces deux produits, principalement la lac-dye, sont employés en Angleterre comme succédanés du kermès dans la teinture

en écarlate ; ils teignent la laine sans mordant, cependant on a l'habitude d'ajouter au bain un peu de chlorure d'étain pour empêcher la couleur de prendre une teinte violacée. Deux ou trois parties de lac-dye équivalent à une partie de cochenille.

Le pouvoir tinctorial de ces produits peut être déterminé de la même façon que celui de la cochenille.

Il y a quelques années MM. E. Brooke et Cie, de Manchester, ont introduit dans le commerce une qualité de lac-dye de beaucoup supérieure à celle qui vient des Indes. Ils la préparent en traitant la laque en bâtons par l'ammoniaque faible et ajoutant du chlorure d'étain à cette solution ; il se produit un beau précipité rouge qu'il ne reste plus qu'à recueillir et dessécher.

Murexide. Bien que cette matière colorante soit maintenant remplacée par les couleurs si brillantes dérivées du goudron de houille, nous la mentionnerons ici comme exemple des grands services que la chimie théorique a rendus à l'art de l'indienneur.

En 1776, le célèbre chimiste Suédois Schéele découvrit dans l'urine un composé auquel il donna le nom d'acide urique. En 1817, Brugnatelli, en traitant cet acide par l'acide nitrique, le transforma en une substance qu'il appela *acide érythrique*, mais que bientôt Liebig et Wœhler désignèrent sous le nom d'*alloxane*. En 1818, Prout trouva que ce corps, au contact de l'ammoniaque, donnait naissance à un produit d'un beau rouge pourpre, qu'il appela *purpurate d'ammoniaque*. Ce produit est identique avec le composé que Liebig et Wœhler firent connaître en 1837 sous le nom de *murexide*. Les choses en étaient là, lorsqu'en 1851 le docteur Sacc observa que l'alloxane, bien qu'incolore par elle-même, teint la peau en rouge ; cette observation le conduisit à essayer de se servir de ce corps pour teindre la laine en rouge ; et les expériences entreprises à ce sujet montrèrent que l'on peut teindre les tissus de laine en un rose magnifique et très-délicat, en les mordançant avec un sel d'étain, les faisant passer ensuite dans une solution d'alloxane et les exposant enfin à une douce chaleur.

En 1856, MM. Depouilly, Lauth, Meister, Petersen, et Albert Schlumberger appliquèrent la murexide à la teinture de la soie et de la laine et obtinrent des rouges et des violets, en mélangeant la murexide avec le sublimé corrosif, l'acétate de soude et l'acide acétique. Pour l'impression sur calicot, on se servait d'un mélange de murexide et de nitrate de plomb ou d'acétate de zinc, additionné d'un épaississant convenable. On laissait sécher pendant un jour ou deux, et on fixait la couleur en passant le tissu dans un mélange de sublimé corrosif, d'acétate de soude et d'acide acétique. On produisit ainsi, en 1855 et 1856, une grande quantité d'étoffes teintes et imprimées, mais l'apparition des couleurs d'aniline, si stables et si brillantes, mit fin à l'emploi de ce procédé.

La grande quantité d'acide urique, nécessaire à la préparation de la murexide, était, à cette époque, extraite du guano du Pérou. On traitait d'abord le guano à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique et on le lavait jusqu'à ce qu'on eût enlevé toutes les matières solubles. Il restait une masse composée principalement de sable et d'acide urique. Ce dernier était alors converti en murexide par différents procédés; le plus simple consistait à traiter l'acide urique par l'acide nitrique d'une densité de 1,40; une fois la réaction terminée, on étendait d'eau, et on jetait le tout sur un filtre. Le liquide filtré contenait de l'alloxane, de l'alloxantine et du nitrate d'urée; on l'évaporait avec soin, à une température de 80°, jusqu'à ce qu'en refroidissant il se prit en une masse solide rouge-brun ou pourpre, appelée *carmin de pourpre;* c'est ce corps dont on se servait dans l'impression de la manière indiquée plus haut.

CHAPITRE VIII

ORSEILLE, CUDBEAR, TOURNESOL.

En 1300 environ, un italien du nom de Federigo, ayant, pendant ses voyages en Orient, découvert le pouvoir tinctorial des *lichens*, introduisit à Florence, sous le nom d'*orseille*, la matière colorante retirée de ce genre de plantes. Cette découverte lui valut des titres de noblesse et, de plus, lui et sa famille acquirent une immense fortune, car pendant fort longtemps toute l'orseille employée en Europe fut fabriquée à Florence.

Tout d'abord les lichens employés à la fabrication de l'orseille étaient recueillis sur les rivages de certaines îles de la Méditerranée; lors de la découverte des îles Canaries en 1402, on en tira de grandes quantités de ces lichens; plus tard on les importa des îles du Cap-Vert, maintenant enfin, on les récolte également à Madagascar, à Zanzibar, à Angola, à Lima et sur différents points des côtes de l'Amérique du Sud.

Les lichens sont des plantes annuelles, cryptogames. Elles croissent dans les endroits où l'air et la lumière ont un libre accès, soit sur les branches ou les feuilles des arbres, soit sur les rochers ou les sols humides.

Le fruit des lichens consiste en une petite capsule ronde ou linéaire, convexe ou concave, appelée apothecium, d'abord fermée, elle s'ouvre à la maturité et forme un anneau qui contient les spores. L'apothecium est entouré d'une bordure fournie par la substance du thallus ou par celle de l'apothecium lui-même ou par toutes deux. Les lichens forment la majeure partie de la flore des régions arctiques, mais les espèces qui poussent dans ces contrées ne sont pas employées à la production de l'orseille ; celles qui servent à cette fabrication viennent principalement des régions tropicales.

Les deux principales de ces espèces, qui poussent dans les pays mentionnés plus haut, sont la *Roccella tinctoria* et la *Roccella fuciformis* importées sous les noms de *Lichens de Lima* (R. fuciformis) et *Lichens de Valparaiso* (R. tinctoria). Parmi les lichens croissant dans l'intérieur des terres, et que l'on appelle *orseilles de terre*, nous citerons la *Variolaria dealbata* des parties rocheuses des Pyrénées, la *Variolaria orcina* d'Auvergne et la *Lecanora tartarea* de Suède.



Fig. 11.

Les lichens ne contiennent pas de matière colorante toute formée, mais certains composés incolores qui, sous l'influence de l'ammoniaque et de l'oxygène de l'air, donnent naissance à l'orseille. Les plus importants de ces principes colorables sont l'*érythrine*, l'*acide lécanorique* et l'*acide évernique*.

La préparation de l'orseille au moyen des lichens s'est faite pendant longtemps dans des cuves en bois de 2 mètres de long, d'un mètre de large et de 22 à 30 centimètres de haut; ces cuves sont fermées au moyen de couvercles à charnières. On place dans chaque cuve 100 parties de lichens avec 240 parties d'urine putréfiée et, pendant 48 heures, on brasse bien le mélange toutes les trois heures. On ajoute alors cinq parties de chaux éteinte, une partie d'acide arsénieux et un quart de partie d'alun; on mélange bien le tout et on laisse fermenter pendant un mois. On agite de temps en temps pendant la fermentation et, lorsqu'elle est terminée, on introduit la masse dans des tonneaux ou on l'abandonne à elle-même, parce que son pouvoir colorant s'accroît avec le temps.

L'ammoniaque nécessaire à la formation de la matière colorante est produite par l'urée contenue dans l'urine; cette urée, sous l'influence d'un ferment spécial, se convertit en carbonate d'ammoniaque, ainsi que le montre l'équation suivante :

$$\underset{\text{Urée}}{CH_4Az_2O} + \underset{\text{Eau}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Carbonate d'ammoniaque}}{(AzH_4)^2CO_3}$$

L'addition de la chaux décompose ce carbonate d'ammoniaque, et précipite du carbonate de chaux en mettant l'ammoniaque en liberté.

Ce procédé primitif fut perfectionné par suite de la fabrication du gaz d'éclairage au moyen de la houille. On substitua à l'urine putréfiée les eaux ammoniacales provenant des usines à gaz.

D'autre part une observation intéressante d'un fabricant français, M. Frezon, amena un nouveau perfectionnement. Cet industriel trouva en effet qu'en broyant les lichens dans l'eau et les soumettant ensuite à une sorte de friction sur des cribles, on en sépare une matière pulvérulente qui contient la presque totalité de la matière colorante des lichens.

M. Frezon se basa sur cette observation pour imaginer un mode de traitement en grand dont voici la description : on débarrasse les lichens autant que possible des matières terreuses qui les souillent, on les lave avec soin et on les broie avec de l'eau entre des meules, de façon à les réduire en pâte. On lave cette pâte à plusieurs reprises avec de l'eau froide et on jette les eaux de lavage sur un tamis de soie à mailles peu serrées, qui ne retient que les fibres ligneuses. A la liqueur filtrée on ajoute une petite quantité de bichlorure d'étain. Ce sel coagule les principes colorants et détermine leur précipitation. On recueille le dépôt, on le lave et on le place dans des cuves avec une quantité convenable d'ammoniaque. On brasse le mélange de temps en temps pendant un mois ; au bout de ce temps, la teinte a pris une grande intensité et l'on obtient un bel extrait qui peut être employé, soit pour la teinture, soit pour l'impression. Gauthier de Claubry a fait remarquer cependant que, si on laisse les lichens pendant trop longtemps au contact de l'eau, les principes colorants se décomposent et se dissolvent, de sorte que, pour éviter toute perte, il faut opérer très-rapidement.

Le procédé suivant a été communiqué par M. J. A. Bouck à l'auteur de cet ouvrage, comme étant celui que l'on emploie aujourd'hui en Angleterre : c'est le *Roccella tinctoria* qui donne la meilleure orseille. On cueille la plante à la main ou autrement, on la déchire, on la réduit en petits fragments et on la place dans des vases en terre. On verse ensuite dans ces vases assez d'ammoniaque pour baigner complétement les lichens. On recouvre les vases avec des couvercles en bois et on les maintient à une température d'environ 25°. La fermentation commence bientôt et il faut brasser la masse au moins trois fois par jour. On laisse marcher la fermentation jusqu'à ce que toute la matière colorante ait été extraite de la plante, ce qui, en général, exige de 15 à 21 jours, si la température a été bien réglée. Lorsqu'on laissé le mélange fermenter pendant trop longtemps, la matière colorante se trouve détruite et il se produit une matière brune.

Après avoir enlevé la masse des vases en terre qui la contenaient, on l'exprime et on obtient ainsi un liquide qui constitue l'orseille bleue du commerce; l'orseille rouge s'obtient en chauffant l'orseille bleue à une très-basse température, de façon à en chasser l'ammoniaque. Cette opération se fait avec avantage dans une chaudière chauffée à la vapeur au moyen d'un double-fond.

Les beaux violets et mauves obtenus sur la soie et la laine au moyen de l'orseille sont des couleurs très-fugitives. Ils perdent leur brillant sous l'influence de la lumière ou des acides faibles, tels que l'acide sulfureux, qui se trouve répandu en si grande quantité dans l'air, dans les pays manufacturiers. Cependant L. Marnas, de Lyon, a réussi en 1856 à préparer des orseilles susceptibles de produire des couleurs bon teint. Voici en quoi consistait son procédé :

D'abord, à la suggestion du docteur Stenhouse, on traita les lichens par un lait de chaux; plus tard on trouva plus avantageux de remplacer ce lait de chaux par une solution étendue d'ammoniaque. Cet alcali dissout le principe colorable; pour

précipiter ce dernier, on ajoute au liquide clair de l'acide chlorhydrique, et on recueille sur un filtre le précipité qui se produit. On le lave, on le dissout dans l'ammoniaque caustique et on maintient la solution, pendant 20 ou 25 jours, à une température de 65 à 70°. Pendant ce temps les principes colorables des lichens se trouvent transformés en une série de nouveaux corps, parmi lesquels une magnifique couleur violette. Pour l'isoler, on ajoute au liquide du chlorure de calcium qui la précipite sous forme de laque. Après avoir été lavée et séchée cette laque est vendue sous le nom de *pourpre française*. Pour teindre la soie ou la laine avec la pourpre française, il suffit de mélanger cette laque avec son poids d'acide oxalique, de traiter le mélange par l'eau à l'ébullition et de filtrer ensuite. L'oxalate de chaux reste sur le filtre et la couleur passe en solution. C'est ce liquide que l'on verse dans le bain de teinture contenant de l'eau légèrement ammoniacale; la soie ou la laine, plongées simplement dans le bain ainsi préparé, prennent une belle teinte mauve ou violette. Pour teindre le coton, il faut, avant de le plonger dans le bain, le mordancer avec l'albumine ou le préparer comme on le fait pour la teinture en rouge turc.



SOIE TEINTE AVEC LA POURPRE FRANÇAISE.

Comme le rendement en orseille des différents lichens importés en Europe est des plus variables, il est très-important de pouvoir déterminer facilement et avec précision leur valeur commerciale. Dans ce but, le docteur Stenhouse a imaginé différents procédés. En voici un des plus récents : on prend 100 grains ($6^{gr},5$) du lichen à essayer et on les fait macérer avec une solution de soude caustique, contenant 5 % d'hydrate sodique. Deux traitements par la soude suffisent à extraire la totalité du principe colorant. On verse alors, au moyen d'une burette, dans la liqueur alcaline, une solution titrée d'hypochlorite de soude. Il se produit d'abord un coloration rouge, mais, en quelques secondes, cette teinte passe au jaune. On continue à verser ainsi l'hypochlorite, en agitant continuellement, tant qu'il y a production de la teinte rouge. Du volume de solution d'hypochlorite employé on déduit la quantité de principe colorant contenu dans le lichen.

Les applications de l'orseille sont aujourd'hui très-limitées, on l'emploie cependant encore, combinée à d'autres matières colorantes, pour produire des bruns, des marrons et autres teintes foncées. Elle sert principalement à monter en ton des bleus d'indigo sur laine à bon marché ; pour cela on ne teint que légèrement les pièces à l'indigo, parce que cette couleur est coûteuse et on les passe ensuite en bain d'orseille ; elles prennent alors une belle teinte bleu-violet semblable à celle que l'on obtient avec l'indigo seul.

C'est Robiquet qui, en 1829, isola le premier des lichens le principe incolore qui, au contact de l'oxygène et de l'ammoniaque, donne naissance à la belle couleur violette de l'orseille. Il donna à ce principe le nom d'*orcine*. Il l'obtint en traitant la *Variolaria dealbata* par l'alcool concentré, évaporant la solution jusqu'à consistance d'extrait, épuisant ce dernier par l'eau et évaporant de nouveau à consistance sirupeuse : abandonné à lui-même, le sirop ainsi obtenu laissa déposer au bout de quelque temps des prismes quadrangulaires incolores formés d'orcine hydratée, $C_7H_8O_2 + H_2O$.

L'orcine se produit aussi par la décomposition de certains corps extraits des lichens, tels que les acides évernique et lécanorique et l'érythrine. En 1867, Stenhouse fit connaître un procédé permettant de préparer aisément l'orcine à l'aide de cette dernière : on dissout l'érythrine dans un léger excès de lait de chaux et on fait bouillir la solution pendant une demi-heure dans un vase muni d'un long tube condensateur, afin d'éviter autant que possible la rentrée de l'air qui occasionnerait la formation d'une matière résineuse rouge. La solution refroidie contient l'orcine et l'érythrite, on la filtre, on élimine l'excès de chaux à l'aide d'un courant d'acide carbonique (il vaut mieux, lorsqu'on opère en grand, précipiter la chaux en neutralisant exactement le liquide par l'acide sulfurique) et après avoir concentré le liquide, on l'évapore à siccité au bain-marie. Pour isoler l'orcine, on tire parti de ce fait qu'elle est assez soluble dans la benzine chaude, tandis que l'érythrite et les matières colorantes brunes ne se dissolvent pas dans ce liquide. On fait donc bouillir le mélange sec d'orcine et d'érythrite avec des huiles de houille bouillant entre 110 et 150° (toluène, etc.). L'opération se fait dans un alambic en étain ou en cuivre en relation avec un condensateur, et chauffé à l'aide d'un bain de paraffine, pour éviter de décomposer l'érythrite par une trop forte chaleur. A mesure que la distillation s'avance, l'eau contenue dans le mélange d'orcine et d'érythrite distille avec une portion de l'huile de houille. Après 20 ou 30 minutes de digestion, on interrompt l'opération et on décante la solution presque incolore d'orcine dans l'huile de houille. Aussitôt qu'elle est refroidie, on agite cette solution, dans un flacon de verre, avec un dixième de son volume d'eau ; cette dernière s'empare de l'orcine, on décante alors l'huile de houille et on la verse de nouveau dans l'alambic pour soumettre le résidu à un second traitement. Quand cette opération a été répétée trois ou quatre fois, la solution aqueuse d'orcine ne tarde pas à déposer des cristaux et en concentrant suffisamment les eaux-mères, on peut les faire cristalliser une seconde

fois. Quant au résidu resté dans l'alambic, on l'épuise par l'eau bouillante, on filtre, après refroidissement, la solution ainsi obtenue, pour séparer les matières résineuses et les impuretés et l'on évapore presque à siccité; au bout de quelques jours, le liquide a laissé déposer une grande quantité de cristaux d'érythrite. On peut les purifier en les lavant à froid avec de l'alcool, les pressant entre des feuilles de papier buvard et les reprenant par l'eau bouillante; on décolore la solution par le noir animal et on la fait cristalliser de nouveau. Ce procédé a l'avantage de permettre, non-seulement de séparer aisément l'orcine et l'érythrite, mais encore d'obtenir de l'orcine pure à l'aide de mélanges contenant de grandes quantités de matières colorantes. Cependant, lorsqu'on opère sur de très-grandes quantités de mélange, il est plus avantageux de séparer par cristallisation l'orcine de l'érythrite, cette dernière étant beaucoup plus soluble dans l'eau froide que la première. On peut aisément obtenir l'orcine incolore, en la distillant dans le vide.

L'orcine fond au-dessus de 100°, en perdant son eau de cristallisation et devenant anhydre. Chauffée avec soin, elle distille sans décomposition à 176°. Elle a une saveur douce, légèrement astringente; elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther et dans l'eau chaude. Lorsqu'elle a cristallisé dans une solution éthérée, ses cristaux sont anhydres. Elle est neutre aux papiers réactifs. Mais d'après sa constitution chimique et beaucoup de ses réactions, c'est un corps analogue au phénol. Ainsi lorsqu'elle est en fusion, elle décompose les carbonates alcalins et précipite la silice des silicates alcalins. D'autre part, suivant De Luynes, elle précipite certains alcaloïdes de leurs solutions acides.

En solution aqueuse ou alcoolique, l'orcine ne donne pas de précipité avec le bichlorure de mercure, le sulfate de cuivre, le tannin, la gélatine ou l'acétate de plomb. Avec le sous-acétate de plomb, elle donne un précipité blanc; avec les persels de fer, un précipité rouge; avec le chlorure de chaux, une coloration rouge-violet qui passe rapidement au jaune foncé. Traitée par

le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, ou par l'eau de chlore, l'orcine se convertit en un composé pentachloré $C_7H_3Cl_5O_2$. Avec le brome, elle donne, outre la monobromorcine de Lampater (1), deux dérivés bien définis, l'un tribromé et l'autre pentabromé. Avec l'acide picrique, elle produit un beau composé cristallin, ressemblant au bichromate de potasse; ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais la benzine le décompose en acide picrique et orcine.

Quand on traite l'orcine par l'acide azotique fumant, il se produit une substance rouge qui se précipite par une addition d'eau. De Luynes a observé également la production d'une matière colorante rouge, lorsqu'on expose l'orcine aux vapeurs de l'acide azotique, en la plaçant sous une cloche à côté d'un vase contenant cet acide à l'état concentré; les cristaux deviennent d'abord bruns, puis rouges et au bout de quelques jours, la transformation est complète. Cettte matière rouge diffère de celle que l'on obtient en exposant l'orcine à l'action de l'oxygène et de l'ammoniaque. Elle teint en effet la soie et la laine sans mordant et donne avec les alcalis une teinte violette, que les acides font virer au rouge.

Bien que l'acide nitrique bouillant convertisse l'orcine en acide oxalique, on peut, en opérant avec précaution, obtenir des dérivés nitrés de ce corps. Stenhouse (2) a préparé l'*orcine trinitrée*, $C_7H_5(AzO_2)_3O_2$, en dissolvant de l'orcine dans une petite quantité d'eau et versant cette solution lentement dans de l'acide azotique (d'une densité de 1,45) refroidi par un mélange de glace et de sel. On obtient ainsi une solution d'un brun pâle que l'on verse peu à peu, en agitant continuellement, dans de l'acide sulfurique concentré, également refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant. Dans ces opérations, la température des liquides mélangés ne doit jamais être plus élevée que 8°.

Au bout de vingt minutes, la masse pâteuse résultant de ces

---

(1) Annalen der chemie und Pharmacie CXXXIV, 258.
(2) Proceedings of the Royal Society, XIX, 410.

réactions est versée dans un mélange de glace pilée et d'eau, qui précipite le composé nitré brut sous forme de poudre jaune ou orangée. On lave cette poudre, on la fait cristalliser dans l'eau bouillante, et on obtient alors de grandes aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Cette orcine tri-nitrée teint la peau en jaune, comme l'acide picrique, mais elle est sans saveur, elle commence à se volatiliser à 100°, fond à 143° et se décompose aussitôt après, avec une légère explosion.

On a obtenu encore deux orcines mononitrées isomères (1); elles se produisent, en même temps que d'autres composés, par l'action d'un mélange d'acides nitrique et nitreux sur une solution éthérée. La *nitro-orcine* α cristallise en longues aiguilles orangées, fondant à 120° et solubles dans l'alcool et dans l'éther. La *nitro-orcine* β forme de courtes aiguilles jaune citron, fondant à 115°.

La plus importante des propriétés de l'orcine, au point de vue de l'industrie, est sa conversion en une couleur violette, lorsqu'elle est exposée à l'atmosphère en présence de l'eau et de l'ammoniaque. Robiquet, qui fut le premier à observer cette réaction, donna à cette matière violette le nom d'*orcéine*. Dumas qui, après lui, étudia la question, a représenté la formation de l'orcéine par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Orcine}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Ammoniaque}}{AzH_3} + O_3 = \underset{\text{Orcéine}}{C_7H_7AzO_3} + \underset{\text{Eau}}{2\,H_2O}$$

D'après De Luynes, qui s'est occupé également de la formation de l'orcéine, lorsque l'on met en contact avec l'air, de l'orcine desséchée et du gaz ammoniac également sec, il ne se produit pas de coloration; mais lorsqu'on dissout l'orcine dans une solution aqueuse d'ammoniaque et qu'on maintient le liquide, pendant plusieurs jours, à une température de 50°, en ayant soin de remplacer l'ammoniaque à mesure qu'elle s'évapore, on obtient une solution violette très-foncée, qui, filtrée

(1) Weselsky. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft VII, 439.

et évaporée, laisse un résidu violet d'orcéine. En lavant avec de l'ammoniaque faible la matière restée sur le filtre, et la dissolvant dans l'alcool bouillant, on obtient par refroidissement un dépôt brun; au microscope, ce dépôt paraît composé d'une grande quantité de cristaux incolores, plus ou moins souillés par une matière résineuse brune. Ce dépôt cristallin est insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, mais légèrement soluble dans l'alcool, auquel il communique une teinte cramoisie. Il donne avec les alcalis une solution violette et avec l'acide sulfurique un liquide bleu foncé. De Luynes a trouvé encore que l'orcine, en présence de l'ammoniaque, peut être oxydée par d'autres corps que l'oxygène. Ainsi, en faisant bouillir une solution d'orcine et d'ammoniaque avec du bichromate ou du permanganate de potasse, ou avec du peroxyde de baryum, ces corps se réduisent et il se forme de l'orcéine. Quand on place la solution ammoniacale d'orcine, sous une cloche, en présence du bioxyde d'azote, ce gaz est rapidement absorbé et il se forme une matière colorante très-vive.

De Luynes et Lionet ont obtenu un certain nombre de dérivés de l'orcine en chauffant des quantités équivalentes d'orcine cristallisée et des iodures de différents radicaux alcooliques. Avec les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle, ils ont obtenu les composés suivants :

Méthylorcine.	$C_7H_7(CH_3)O_2$.
Ethylorcine.	$C_7H_7(C_2H_5)O_2$.
Amylorcine.	$C_7H_7(C_5H_{11})O_2$.

Les deux premiers de ces corps sont, l'un liquide, l'autre sirupeux; le troisième cristallise en aiguilles.

En chauffant un mélange de 1 molécule d'orcine avec 2 molécules d'iodure éthylique ou amylique et de l'hydrate de potasse, ils ont obtenu :

La diethylorcine.	$C_7H_6(C_2H_5)_2O_2$.
Et la diamylorcine.	$C_7H_6(C_5H_{11})_2O_2$.

Ces deux corps sont sirupeux. Le 1er distille sans altération entre 243° et 250°.

Erythrine. Ce composé, l'un des plus intéréssants de tous ceux qui existent dans les lichens à orseille, a été découvert par Heeren dans le *Roccella fuciformis* et a été étudié depuis par Schunck, Stenhouse, Hesse et De Luynes.

Le meilleur mode d'extraction de ce corps est celui qui a été imaginé par Stenhouse. Il consiste à traiter les lichens par l'eau de chaux : on prend pour cela $1^1/_2$ kil. de *Roccella fuciformis*, que l'on fait macérer pendant vingt minutes avec un lait de chaux contenant, pour 14 lit. d'eau, 250 gr. de chaux. On répète trois fois cette opération. Les solutions les plus faibles peuvent être avantageusement employées pour traiter de nouvelles portions de lichens. On filtre, on ajoute à la liqueur filtrée de l'acide chlorhydrique pour précipiter l'érythrine. On recueille cette dernière sur un filtre et on la lave une ou deux fois avec de l'eau, pour enlever le chlorure de calcium et l'excès d'acide chlorhydrique. Ce lavage doit se faire de préférence en mettant de nouveau le précipité en suspension dans de l'eau et le jetant une seconde fois sur le filtre.

L'érythrine ou acide érythrique, $C_{20}H_{22}O_{10}$, est presque insoluble dans l'eau froide et exige, pour se dissoudre complétement, 240 parties d'eau bouillante. Par refroidissement, elle se dépose de cette solution sous forme de poudre cristalline incolore, peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther, mais plus soluble dans l'alcool bouillant qui la laisse ensuite déposer sous forme d'aiguilles groupées en étoiles. La solution alcoolique est incolore, insipide et inodore. L'érythrine est soluble dans les solutions des alcalis caustiques et carbonatés, ainsi que dans l'eau de chaux ou de baryte. Si l'on additionne d'un acide l'une ou l'autre de ces solutions, l'érythrine se précipite sans altération, sous forme d'un volumineux précipité blanc et gélatineux; mais lorsqu'on fait bouillir les solutions ou qu'on les abandonne à elles-mêmes pendant un certain temps, l'érythrine se trouve décomposée et ne se dépose plus par l'addition d'un acide. Sa solution ammoniacale devient rouge lorsqu'on l'expose à l'atmosphère. Sa solution alcoolique donne un

précipité blanc avec le sous-acétate de plomb, mais ne précipite pas par l'acétate neutre. Additionnée de perchlorure de fer, elle prend une belle teinte pourpre ou violette.

Les recherches de Schunck, publiées en 1842, ont jeté un grand jour sur la constitution de l'érythrine ; elles ont montré la différence qui existe entre l'orcine de Robiquet et l'érythrine et la pseudo-érythrine (orsellate d'éthyle) d'Heeren. Elles ont établi en même temps que, de tous les corps de cette série, l'orcine est le seul qui soit susceptible de fournir des dérivés colorés. En faisant bouillir l'érythrine avec de l'eau de baryte faible, Schunck a observé que ce composé se dédouble en deux nouvelles substances, dont l'une n'est autre que l'orcine de Robiquet et l'autre a reçu le nom de *picroérythrine*. L'équation suivante rend compte de cette décomposition :

$$\underset{\text{Érythrine}}{C_{20}H_{22}O_{10}} + BaH_2O_2 = \underset{\text{Picroerythrine}}{C_{12}H_{16}O_7} + \underset{\text{Orcine}}{C_7H_8O_2} + BaCO_3$$

Acide lécanorique. En épuisant par l'éther le *Variolaria orcina* et autres lichens des genres *Variolaria* et *Lecanora*, Schunck obtint une substance blanche cristalline, à laquelle il donna le nom de *lécanorine* ou *acide lécanorique*, $C_{16}H_{14}O_7$. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelques heures cette substance avec de l'alcool, il se sépare de l'orcine, et il se forme un éther identique avec la pseudo-érythrine de Heeren. La réaction est la suivante :

$$\underset{\text{Lecanorine}}{C_{16}H_{14}O_7} + \underset{\text{Alcool}}{C_2H_5HO} = \underset{\text{Orsellate d'éthyle}}{C_8H_7O_4, C_2H_5} + \underset{\text{Orcine}}{C_7H_8O_2} + CO_2$$

Schunck trouva également que lorsqu'on fait bouillir la lécanorine avec de l'eau de baryte, elle se décompose avec formation d'orcine et de carbonate de baryte :

$$\underset{\text{Lecanorine}}{C_{16}H_{14}O_7} + 2\,BaH_2O_2 = 2\,\underset{\text{Orcine}}{C_7H_8O_2} + 2\,BaCO_3 + H_2O$$

La lécanorine ou acide lécanorique, ou acide diorsellique, peut être préparée au moyen du *Lecanora tartarea* ou du *Roccella tinctoria*, en faisant macérer ces lichens avec un lait de

chaux, comme lorsqu'il s'agit de préparer l'érythrine. Cependant, suivant Hesse (1), la lécanorine ainsi obtenue est souillée par une matière brune qu'il est très-difficile d'éliminer. C'est pourquoi ce chimiste préfère épuiser les lichens par l'éther ; on chasse ensuite ce dissolvant par la distillation et on traite le résidu par un lait de chaux ; on laisse déposer, on siphonne le liquide clair et on le neutralise avec soin par l'acide sulfurique. Il se produit un précipité que l'on fait cristalliser dans l'alcool et l'on obtient ainsi de l'acide lécanorique sous forme de cristaux prismatiques. Pour le purifier complétement, on traite ces cristaux par une quantité d'éther insuffisante pour les dissoudre complétement et on filtre. On évapore à siccité, puis on dissout le résidu dans l'alcool bouillant, et, par refroidissement, la lécanorine cristallise à l'état pur.

L'acide lécanorique cristallisé a pour formule $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$, mais on le prive aisément de cette eau de cristallisation en le chauffant à 100°. Il est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Sa solution rougit le tournesol. Il se dissout dans les liqueurs alcalines, mais il est précipité ensuite par l'addition d'un acide. Si cependant on a fait bouillir ou abandonné à lui-même le liquide alcalin pendant un certain temps avant d'ajouter l'acide, on n'obtient plus de précipité, l'acide lécanorique ayant été converti en acide orsellique.

L'acide lécanorique est insoluble dans tous les acides faibles, à l'exception de l'acide acétique. Il donne avec le chlorure de chaux une coloration rouge fugitive, et sa solution alcoolique se colore en cramoisi sous l'action des persels de fer. L'acide azotique le convertit en acide oxalique. Il forme des sels avec les oxydes métalliques. Lorsqu'on le chauffe à l'air sur une lame de platine, il fond, puis s'enflamme, mais, dans un tube fermé, il dégage une vapeur épaisse, qui se condense à la

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie CXXXIX, 22.

partie supérieure du tube et, au bout d'un certain temps, se solidifie en une masse cristalline formée d'orcine.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, lorsqu'on traite l'acide lécanorique par l'alcool bouillant, on obtient de l'orsellate d'éthyle. On peut aussi préparer cet éther au moyen de l'érythrine, en la faisant bouillir pendant quelques heures avec 8 parties d'alcool absolu, évaporant à siccité, reprenant par l'eau le résidu (orsellate d'éthyle mélangé de picroérythrine et de matières résineuses), et faisant cristalliser cette solution. On peut purifier ce corps par une seconde cristallisation dans la benzine. L'orsellate d'éthyle est peu soluble dans l'eau froide et cristallise de sa solution dans l'eau bouillante ou dans la benzine en tables ou en aiguilles incolores. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans les alcalis étendus; les acides le précipitent de ces dernières solutions. Sa solution ammoniacale, exposée à l'air, prend une teinte rouge vineuse.

Stenhouse a préparé d'une façon analogue le composé méthylique correspondant, et il a étudié également les dérivés iodés de ces deux éthers.

Quand on fait bouillir de l'alcool amylique au contact de l'érythrine, il se forme de l'orsellate d'amyle et de la picroérythrine :

$$\underset{\text{Érythrine.}}{C_{20}H_{22}O_{10}} + \underset{\text{Alcool amylique.}}{C_5H_{11}.HO} = \underset{\text{Picroérythrine.}}{C_{12}H_{16}O_7} + \underset{\text{Orsellate d'amyle.}}{C_5H_{11}.C_8H_7O_4}.$$

Si on distille l'excès d'alcool et que l'on traite le résidu par l'eau bouillante, la picroérythrine se dissout et cristallise par refroidissement en aiguilles blanches soyeuses, ayant pour formule $C_{12}H_{16}O_7, 3\,H_2O$. C'est là le meilleur procédé que l'on connaisse pour préparer ce corps à l'état pur.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la picroérythrine a été découverte par Schunck, qui l'a extraite des produits de la décomposition de l'érythrine par l'eau bouillante. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout aisément dans l'eau chaude, qui la laisse déposer, par refroidissement, sous forme d'aiguilles

ou de lamelles brillantes. Elle donne avec le perchlorure de fer une belle coloration violette. Elle précipite par le sous-acétate de plomb, mais non par l'acétate neutre. Sa solution ammoniacale, exposée à l'air, donne naissance, comme cela a lieu pour la lécanorine, à une matière colorante rouge. Les liqueurs alcalines froides dissolvent aisément la picroérythrine, mais si on porte le liquide à l'ébullition, la picroérythrine se décompose, il se forme de l'orcine, de l'érythrite et un carbonate alcalin, ainsi que le montre l'équation suivante :

$$\underset{\text{Picroérythrine.}}{C_{12}H_{16}O_7} + BaH_2O_2 = \underset{\text{Orcine.}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Érythrine.}}{C_4H_{10}O_4} + BaCO_3.$$

Chauffée seule dans un tube, la picroérythrine donne un sublimé d'orcine.

Pendant longtemps on a agité la question de savoir si l'acide lécanorique décrit par Schunck était identique ou non avec les acides α et β orsellique extraits par Stenhouse, les premier des *Roccella* de l'Amérique du Sud, le second de ceux de l'Afrique du Sud. Après une longue série de recherches, ce dernier chimiste a établi que ces trois acides sont identiques (1).

L'*érythrite*, *érythromannite*, ou *pseudo-orcine*, tire son nom du mot grec ερυθρος, rouge, par allusion à la couleur de l'orseille. Cette magnifique substance, découverte par Stenhouse, est intéressante, non-seulement parce qu'elle est fournie par un des plus importants des principes colorables des lichens, mais encore en raison de ses relations avec d'autres composés chimiques et de la variété de dérivés qu'elle est susceptible de fournir.

Elle ne se produit pas seulement par la décomposition de la picroérythrine provenant du dédoublement de l'érythrine, elle se trouve en outre toute formée dans le *Protococcus vulgaris*, d'où l'on peut aisément l'extraire. Nous avons déjà décrit à propos de l'orcine la préparation de l'érythrite au moyen de

---

(1) Journal of the Chemical Society xx, 221.

l'érythrine, nous ne reviendrons donc pas sur cette préparation. Lorsque l'érythrite est pure, elle cristallise en grands prismes incolores appartenant au système du prisme droit à base carrée. Elle est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Comme elle a une saveur légèrement saccharine, Berthelot l'a considérée comme un sucre. Cette manière de voir est cependant incorrecte ; ses réactions et son mode de décomposition montrent bien en effet qu'elle constitue un alcool tétratomique. Elle ne réduit pas la liqueur cupro-ammoniaque et n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Elle fond à 120° et peut être chauffée sans décomposition jusqu'à 250°. Lorsqu'on la mélange avec douze fois son poids d'acide iodhydrique concentré, et que l'on distille, on obtient de l'iodure de butyle C_4H_9I. Par l'action d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés, l'érythrite se convertit en un éther azotique, la *tétranitro-érythrite*, $C_4H_6O_4(AzO_2)_4$; cet éther est très-explosible et détone par le choc Par l'action prolongée de l'acide nitrique, l'érythrite se convertit en acide oxalique, mais il ne se produit pas d'acide mucique. Lorsque l'on fond l'érythrite avec de l'hydrate de potasse, il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'acétate et de l'oxalate de potasse.

Acides usnique, évernique et cladonique. Le premier de ces acides, l'acide usnique, $C_{18}H_{18}O_7$, existe dans les différentes espèces d'*Usnea*, ainsi que dans les *Ramalina* et les *Evernia*. Il a été découvert par Knop et a été étudié ensuite par Stenhouse et Hesse. On peut le préparer au moyen de l'*Usnea florida*, en épuisant la plante par un lait de chaux et précipitant par l'acide chlorhydrique la solution qui résulte de ce traitement. Pour purifier l'acide impur ainsi obtenu, on le dissout à chaud dans une solution alcoolique de soude caustique et on le précipite ensuite par un excès d'acide. On le recueille, on le lave à l'alcool froid et on le fait enfin cristalliser dans l'alcool bouillant, dans lequel il est légèrement soluble. Il forme alors de belles aiguilles jaunes fondant à 202°.

En traitant de la même façon par un lait de chaux l'*Evernia*

prunastri, on obtient un mélange d'acide usnique et d'acide *évernique*, $C_{17}H_{16}O_7$ et l'on isole aisément ce dernier en traitant le mélange par l'alcool bouillant. L'acide usnique étant comparativement insoluble dans ce liquide, l'acide évernique est dissous et se dépose ensuite en petits cristaux incolores. Après avoir été purifié par une seconde cristallisation, il fond à 164°.

Sous l'influence des alcalis, l'acide évernique se décompose en donnant naissance à de l'acide *éverninique* et probablement aussi à de l'acide orsellique :

$$\underset{\text{Acide évernique.}}{C_{17}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Acide éverninique.}}{C_9H_{10}O_4} + \underset{\text{Acide orsellique.}}{C_8H_8O_4}.$$

Ce dernier acide se trouve dédoublé, par l'action ultérieure de l'alcali, en orcine et en acide carbonique. L'acide éverninique se prépare aisément, en traitant l'acide évernique par l'eau de baryte bouillante et ajoutant ensuite au liquide un léger excès d'acide chlorhydrique, pour précipiter le nouveau composé. L'acide éverninique a un aspect analogue à celui de l'acide benzoïque, il est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout aisément dans l'alcool ou dans l'éther. Il fond à 146°. Lorsqu'on fait bouillir cet acide avec de l'alcool absolu, on obtient de l'éther éverninique $C_2H_5, C_9H_9O_4$. Il résulte de là que quand on fait cristalliser l'acide éverninique dans l'alcool bouillant, on perd beaucoup de cet acide, à moins de prendre de grandes précautions.

L'acide *cladonique*, $C_{18}H_{18}O_7$, acide β-usnique de Hesse, est isomère avec l'acide usnique ordinaire, auquel il ressemble d'ailleurs beaucoup. On l'obtient en traitant par une solution étendue de potasse caustique le *Cladonia rangiferina;* on précipite ensuite par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le produit alternativement dans l'éther et dans l'alcool. L'acide cladonique fond à 175°; son point de fusion est donc de 27° moins élevé que celui de l'acide usnique ordinaire ; il diffère, du reste, de ce dernier, en ce que, sous l'influence de la chaleur, il donne un sublimé de β-*orcine*, $C_8H_{10}O_2$, homologue de l'orcine.

Acide orsellique ou *α-orsellinique*. Cet acide a été découvert en 1848 par Stenhouse et, bien qu'il n'existe pas tout formé dans les lichens, on peut aisément le préparer au moyen de l'érythrine et de la lécanorine, et même de l'acide évernique. Lorsqu'on chauffe pendant quelque temps ces composés avec la solution d'un alcali ou d'une terre alcaline, ou qu'on les soumet à une ébullition prolongée avec de l'eau, ils donnent naissance à de l'acide orsellique. Nous avons déjà fait connaître comment l'acide évernique se dédouble dans cette circonstance; dans le cas de l'acide lécanorique, la réaction est la suivante :

$$\underset{\text{Acide lécanorique.}}{C_{16}H_{14}O_7} + H_2O. = 2\ \underset{\text{Acide orsellique.}}{C_8H_8O_4}.$$

Lorsque l'action du liquide alcalin porte sur l'érythrine, il se forme de la picro-érythrine et de l'acide orsellique :

$$\underset{\text{Erythrine.}}{C_{20}H_{22}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Picro-érythrine.}}{C_{12}H_{16}O_7} + \underset{\text{Acide orsellique.}}{C_8H_8O_4}.$$

Le meilleur moyen de préparer l'acide orsellique consiste à dissoudre de l'acide lécanorique dans de l'eau de baryte, en évitant un excès de cette dernière et à faire bouillir ensuite la solution pendant quelque temps ; il faut prendre garde cependant que la réaction n'aille trop loin, car il en résulterait une décomposition de l'acide orsellique en orcine et en acide carbonique. En additionnant la solution d'acide chlorhydrique, l'acide orsellique se précipite sous forme de précipité gélatineux, que l'on peut purifier en le faisant cristalliser dans l'eau ou dans l'alcool.

L'acide orsellique pur, $C_8H_8O_4$, se présente sous la forme de cristaux prismatiques incolores, fondant à 176° et beaucoup plus solubles que l'acide lécanorique dans l'eau et dans l'alcool. L'acide orsellique est décomposé par l'ébullition avec les alcalis, il se produit alors de l'orcine :

$$\underset{\text{Acide orsellique.}}{C_8H_8O_4} = \underset{\text{Orcine.}}{C_7H_8O_2} + CO_2.$$

Les orsellates alcalins, ainsi que ceux de baryum et de calcium, sont très-solubles dans l'eau.

Outre les corps dont nous venons de parler, on trouve encore dans les lichens colorables différents composés qui méritent d'être mentionnés; ce sont : l'acide parellique, $C_9H_6O_4$, qui, d'après Schunck, accompagne quelquefois l'acide lécanorique; la *Roccellinine*, $C_{18}H_{16}O_7$, et une sorte d'acide gras, l'acide *roccellique*, $C_{17}H_{32}O_4$, qui se trouvent dans le *Roccella tinctoria*, et enfin la β-*érythrine*, $C_{21}H_{24}O_{10}$, découverte par Menschutkin dans une variété du *Roccella fuciformis* provenant de l'Amérique du Sud. Ce dernier corps diffère de l'érythrine ordinaire en ce qu'il donne, comme derniers produits de décomposition, de l'érythrite et de la β-orcine.

En résumé, parmi les corps que l'on rencontre dans les lichens, ceux qui peuvent produire de l'orcine sont :

1° L'acide lécanorique, qui, sous l'influence des alcalis, absorbe de l'eau et se convertit en acide orsellique, ce dernier se dédoublant subséquemment en acide carbonique et en orcine.

2° L'érythrine, que les alcalis transforment en acide orsellique et en picro-érythrine, corps qui, à son tour, se décompose en érythrite, en orcine et en acide carbonique.

3° L'acide évernique, qui, par l'action des alcalis, se dédouble en acide éverninique et en orcine, en donnant peut-être, ainsi que nous l'avons fait remarquer, de l'acide orsellique comme produit intermédiaire.

Cudbear. La plante qui se prête le mieux à la préparation du *Cudbear* est le *Lecanora tartarea*. On la réduit en pâte avec de l'ammoniaque et on laisse fermenter, comme on le fait pour l'orseille. Lorsque la fermentation est terminée, on desséche la masse daus des cuves, chauffées au moyen d'une circulation d'eau chaude et dans lesquelles un rouleau, pourvu de bras et animé d'un mouvement continuel autour de son axe, facilite l'évaporation de l'eau et de l'ammoniaque. Une fois sèche, la matière est réduite en poudre et peut être livrée au commerce. On se sert surtout du cudbear, soit seul, soit allié à d'autres

matières colorantes, pour teindre la laine en marron et en différentes teintes de brun.

Le cudbear est quelquefois falsifié avec du sel marin et on l'additionne souvent de fuschine pour relever sa couleur.

Tournesol. La matière colorante qui porte le nom de tournesol est employée par les chimistes pour déceler la présence d'un acide ou d'un alcali à l'état libre. Suivant Kane, c'est un mélange de différents principes, l'*azolitmine*, $C_7H_7AzO_4$, l'*érythroléïne*, l'*érythrolitmine* et la *spianolitmine*. De Luynes est parvenu à préparer directement l'azolitmine à l'aide de l'orcine, en faisant bouillir une partie de ce corps avec vingt-cinq parties de carbonate de soude cristallisé, cinq parties d'eau et une partie d'une solution concentrée d'ammoniaque. On maintient le tout, en vase clos, à une température de 60° à 75° et on agite fréquemment. Il se produit un liquide bleu, que l'on étend d'eau et que l'on additionne d'un léger excès d'acide chlorhydrique; la matière colorante se trouve précipitée; après lavage et dessiccation, elle constitue, d'après De Luynes, de l'azolitmine pure. C'est une substance bleue qui prend un reflet cuivré lorsqu'on la frotte avec l'ongle. L'équation suivante rend compte de la transformation de l'orcine en azolitmine.

$$\underset{\text{Orcine.}}{C_7H_8O_2} + AzH_3 + O_4 = \underset{\text{Azolitmine.}}{C_7H_7AzO_4} + 2\,H_2O.$$

L'azolitmine est presque insoluble dans l'eau froide, la benzine, l'essence de térébenthine, mais elle se dissout aisément dans l'alcool en le colorant en rouge. Lorsqu'on la neutralise par un alcali, cette solution devient bleue, mais elle passe de nouveau au rouge par l'addition d'un léger excès d'acide.

On fabrique le tournesol en Hollande, au moyen de lichens identiques à ceux qui servent à la production de l'orseille; on divise la plante autant que possible, on la mélange avec de l'ammoniaque et du carbonate de potasse et on laisse fermenter, jusqu'à ce que toute la masse ait pris une teinte pourpre. On ajoute alors de la chaux, du carbonate de potasse et de l'urine, jusqu'à ce que la couleur ait viré au bleu; on mêle enfin la

matière avec du plâtre et on en fait de petits cubes que l'on dessèche.

On prépare dans le Sud de la France une variété de tournesol connue sous le nom de *tournesol en drapeaux*. Cette préparation se fait principalement à Grand-Gallargues, à l'aide d'une Euphorbiacée appelée *Croton tinctorium*. On exprime le suc de la plante et on y trempe des chiffons de toile grossière; on place ensuite ces chiffons au-dessus de cuves contenant de l'urine en putréfaction, additionnée de chaux et d'alun. De temps en temps, on change les chiffons de place et bientôt ils prennent une teinte bleu foncé.

Ce tournesol en drapeaux est expédié en Hollande, où il sert à colorer en rouge la croûte des fromages.

Résorcine. Ce composé est très-étroitement lié à l'orcine qui n'en est, par le fait, qu'un dérivé méthylique ; la résorcine en effet, $C_6H_4(OH)_2$, est de la benzine dans laquelle deux atômes d'hydrogène ont été remplacés par deux atômes d'oxhydrile, et l'orcine $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ est le dérivé correspondant du toluène, qui n'est autre que de la benzine méthylée. Comme on pouvait s'y attendre, la résorcine donne, sous l'influence de l'air et de l'ammoniaque, des matières colorantes semblables à celles que produit l'orcine, mais ces couleurs, qui sont d'un ton beaucoup plus rouge que celles de l'orcine, n'ont pas été généralement adoptées dans l'industrie.

La résorcine peut se préparer de différentes manières, par exemple en faisant fondre avec de l'hydrate de potasse certaines résines, telles que le galbanum, l'assa-fœtida, la gomme ammoniaque et le sagapenum. Les premières sont celles qui donnent les meilleurs résultats. Pour extraire la résorcine du produit de la fusion, on dissout ce dernier dans l'eau, aussitôt qu'il est refroidi ; on neutralise la solution par l'acide sulfurique, on la filtre et on l'agite avec de l'éther. Ce liquide s'empare de la résorcine qui, par évaporation de l'éther. se dépose ensuite en cristaux. On peut la purifier par la distillation. Les résines ne sont pas les seuls corps qui donnent de la résorcine, lorsqu'on

les fond avec de la potasse caustique; d'autres substances, telles que la brésiline et les acides bisulfobenzylique, parasulfophénique, bromosulfobenzylique et paraiodophénique, donnent lieu à la même réaction. D'après Kopp, cependant, le procédé le meilleur et le plus économique pour la préparation de la résorcine consisterait dans la distillation sèche de la laque impure de brésiline. Cette laque s'obtient en ajoutant de la craie aux eaux de lavage provenant de la fabrication de la brésiline au moyen du bois de Brésil, et évaporant ensuite à siccité (1).

La résorcine est un composé cristallin incolore présentant le même aspect que l'orcine et ayant des propriétés analogues. Elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 99° et distille sans décomposition à 267°

La manière dont la résorcine se comporte vis-à-vis de l'acide sulfurique fumant est très-caractéristique. Elle se dissout d'abord en colorant le liquide en jaune orangé, mais, au bout de 40 ou 30 minutes, la coloration passe au bleu verdâtre, puis au bleu pur. En chauffant ce liquide à 100°, il devient enfin rouge-violet.

---

(1) Depuis quelque temps, la plupart des fabricants qui préparent la résorcine, en vue de la fabrication de l'éosine, ont adopté un procédé dû à M. W. Eglé et qui consiste à faire agir la soude caustique sur le bisulfobenzylate de soude. On prépare d'abord l'acide bisulfobenzylique, en faisant arriver la benzine en vapeur dans 4 fois son poids d'acide sulfurique chauffé à 240° c. On verse dans 10 fois son volume d'eau le produit de cette réaction et on sature le liquide par la chaux. Il se précipite du sulfate de chaux et il reste en solution du bisulfobenzylate de chaux. Ce dernier liquide est traité alors par une solution de carbonate de soude, qui transforme le bisulfobenzylate de chaux en sel sodique et précipite du carbonate de chaux. La solution, filtrée et évaporée, donne le bisulfobenzylate de soude sous forme de poudre farineuse. C'est ce dernier corps que l'on traite par la soude caustique anhydre (5 fois son poids) à 250°, dans des marmites en fonte chauffées au bain d'huile. On coule sur des plaques en fonte le produit de cette opération, on le concasse, on le dissout dans l'eau et on sature la solution par l'acide sulfurique. Par refroidissement, le liquide laisse déposer beaucoup de sulfate de soude, mais la résorcine très-soluble reste dans les eaux mères. On l'en extrait en agitant ces dernières avec de l'éther, puis distillant la solution éthérée; le résidu de cette distillation cristallise par refroidissement et constitue la résorcine.

Le kilog. de résorcine ne revient pas, par ce procédé, à plus de 30 francs. (*Traducteur*).

Dérivés azotés de la résorcine. En traitant la résorcine par l'acide nitreux, M, Weselsky (1) est parvenu à obtenir des matières colorantes qui, par la pureté et l'éclat des teintes qu'elles produisent, rivalisent avec les couleurs d'aniline. La *diazorésorcine*, $C_{18}H_{12}Az_2O_6$, s'obtient en cristaux granulaires bruns, à reflet métallique verdâtre, en faisant passer de l'acide nitreux dans une solution éthérée de résorcine. La diazorésorcine est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout aisément dans l'alcool ou dans l'acide acétique, en donnant une solution rouge cerise foncé; os sesutions alcalines sont d'un beau bleu violacé. En la traitant par l'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré, on obtient la *diazorésorufine*, $C_{36}H_{18}Az_4O_9$, qui se présente sous la forme de petits cristaux rouges, presque insolubles dans l'eau, l'alcool ou l'éther, mais se dissolvant dans les liqueurs alcalines, en leur communiquant une belle teinte cramoisi. Lorsqu'on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain, la diazorésorufine se trouve réduite; la solution devient vert émeraude et, en refroidissant, laisse déposer des aiguilles vert pâle de *chlorhydrate d'hydrodiazorésorufine*, $C_{36}H_{30}Az_4O_9$, 3HCl, qui, exposées à l'air, prennent un reflet cuivré semblable à celui de l'indigo.

Chauffée avec de l'acide azotique concentré, la diazorésorcine se convertit en *nitrate de tétrazorésorcine* $C_{18}H_6Az_4O_6, (AzO_3)_3$, qui cristallise en aiguilles de couleur grenat avec un reflet métallique. Elles sont assez solubles dans l'eau et dans l'alcool et très solubles dans l'éther. La solution est bleu d'indigo. Si on laisse aller plus loin l'action de l'acide azotique, on obtient du *nitrate de tétrazorésorufine*, $C_{54}H_6Az_8O_9(AzO_3)_6$, dont les cristaux, semblables à ceux de permanganate de potasse, sont solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Les solutions ainsi produites ont sensiblement la même couleur que celles de permanganate de potasse.

(1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, IV, 613.

Ces composés, traités par les agents réducteurs, donnent naissance à de nouveaux produits.

Fluorescéine. Ce corps a été découvert par Baeyer (1) et étudié ensuite par Fischer (2). On le prépare en chauffant deux molécules de résorcine avec une d'anhydride phtalique, pendant plusieurs heures, à une température d'environ 200°. La réaction ne tarde pas à se manifester, il se dégage de la vapeur d'eau et finalement l'on obtient, après refroidissement, une masse solide rouge foncé, qui constitue la fluorescéine impure. On la réduit en poudre et on la traite par l'eau bouillante pour enlever ce qui reste de résorcine et d'anhydride phtalique. Si on veut l'avoir à l'état de pureté parfaite, on la fait cristalliser dans l'alcool, ce qui, cependant, présente quelque difficulté.

La fluorescéine pure, $C_{20}H_{12}O_4$, est une poudre cristalline rouge, presque insoluble dans l'eau ou l'éther et légèrement soluble dans l'alcool. Elle se dissout dans les liqueurs alcalines et sa solution ammoniacale est caractérisée par un beau phénomène de fluorescence. La fluorescéine donne, sans mordant, avec la laine et la soie, une belle teinte jaune.

Si on chauffe la fluorescéine pendant quelque temps à 100° avec de l'acide sulfurique concentré et qu'on verse le produit dans l'eau, il se précipite un corps que l'on peut obtenir en brillants prismes rouges et qui se dissout dans les liqueurs alcalines, en les colorant en bleu. Cette coloration passe au rouge par l'action réductrice du zinc en poudre et si on plonge un tissu dans ce liquide rouge, puis qu'on l'expose à l'air, il bleuit comme si on l'avait trempé dans une cuve d'indigo. On n'obtient cependant de cette façon qu'un bleu terne et mauvais teint.

Ce qui donne surtout de l'intérêt à la fluorescéine, c'est qu'elle sert à préparer une matière colorante excessivement brillante, due aux recherches de MM. Baeyer et Caro, et qui donne des

(1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft IV, 662.
(2) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft VII. 1211.

teintes analogues à celle de la cochenille. Cette matière colorante est l'*éosine* (1), ainsi nommée du mot grec ἑως qui signifie aurore. A l'état pur, elle consiste en *fluorescéine tétrabromée*, composé qui se forme avec la plus grande facilité lorsque l'on fait agir le brôme sur la fluorescéine en dissolution dans l'acide acétique cristallisable, ou l'alcool, ou en suspension dans l'eau. M. Baeyer prépare l'éosine de la manière suivante : on mélange 1 molécule de fluorescéine avec 4 fois son poids d'acide acétique cristallisable et on ajoute au liquide 4 atômes de brôme, également dissous dans l'acide acétique de façon à former une solution à 20 %. Au bout de quelque temps, la fluorescéine tétrabrômée cristallise en cristaux d'une couleur jaune rouge. On peut prendre aussi l'alcool comme dissolvant et ajouter peu à peu le brôme, mais alors il faut éviter d'opérer trop lentement, afin qu'il ne se dépose pas de fluorescéine bibrômée.

L'éosine se comporte comme un acide bibasique; elle forme avec les alcalis des sels solubles dans l'eau et précipitant par les sels d'argent, de plomb, etc.

L'éosine du commerce, connue sous le nom d'*éosine soluble dans l'eau*, est un sel de potasse très-soluble. On peut fixer sa couleur sur coton, soit au moyen de l'albumine, soit au moyen de l'acétate de plomb. Ce dernier mode de fixation est généralement préféré. Pour le mettre en pratique, on imprime le tissu avec une solution gommée d'éosine, on vaporise, puis on passe dans un bain d'acétate de plomb.

L'échantillon suivant, dû à l'obligeance de M. H. Kœchlin, montre l'effet obtenu par ce mode de fixation.

---

(1) L'éosine n'est que mentionnée dans l'ouvrage anglais ; en raison de l'importance que prend cette couleur, nous avons cru devoir intercaler ici quelques détails, puisés dans les documents récemment publiés sur ce sujet.

(*Traducteur*).



ÉOSINE FIXÉE PAR L'ACÉTATE DE PLOMB.

La fixation par l'albumine donne des tons qui tirent moins sur le violet.

Sur laine, l'éosine donne les mêmes tons que la cochenille, mais son prix est encore trop élevé pour lutter contre les ponceaux de cochenille. La laine se teint à 60°, en ajoutant au bain cinq parties d'alun pour cent de laine à teindre.

Sur soie, l'éosine soluble dans l'eau ne donne que des résultats peu satisfaisants.

L'éosine est encore employée dans la fabrication des encres rouges. En dissolvant dans 1 litre d'eau 15 grammes d'éosine commerciale et un peu de sucre ou de gomme du Sénégal, on obtient une encre rouge copiant très-bien et beaucoup plus belle que celle obtenue à l'aide du carmin de cochenille.

On trouve en outre dans le commerce, sous le nom de *primerose* ou *éosine à l'alcool*, une modification de l'éosine qui présente cette particularité qu'elle est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu, mais très-soluble dans un mélange d'alcool et d'eau.

Ce produit, employé en bain alcoolique additionné de carbonate de soude, se fixe sur soie et donne des teintes plus belles et plus nourries que celles de l'éosine.

CHAPITRE IX

QUERCITRON, FUSTET, GRAINES DE PERSE, GAUDE, ALOÈS, CURCUMA, ROCOU, ILIXANTINE, ETC. ET LO-KAO.

Ce chapitre sera consacré principalement à l'étude des plus importantes des matières colorantes jaunes en usage dans la teinture et dans l'impression. Nous y passerons en outre en revue certains composés jaunes d'origine végétale, qui, bien que de peu d'importance commerciale, présentent un certain intérêt au point de vue de la science.

Quercitron. Le quercitron est une des plus importantes matières colorantes jaunes. Il est formé par l'écorce interne d'une espèce particulière de chêne, le *Quercus nigra ou tinctoria.* Cet arbre est originaire des État-Unis et se rencontre particulièrement dans les forêts de Pensylvanie et de Géorgie et dans la Caroline du Nord et du Sud.

Le quercitron a été introduit en Angleterre en 1775, par un chimiste du nom de Bancroft qui obtint par un acte du Parlement le droit exclusif d'importer ce bois. Les qualités les plus estimées sont celles qui viennent de Philadelphie, New-York et Baltimore.

L'écorce, une fois enlevée de l'arbre, est desséchée et broyée entre des meules. Sa valeur dépend de l'intensité de sa teinte et de la finesse de la poudre, attendu que la fibre ligneuse ne contient qu'une faible proportion de principe colorant et se divise très-difficilement.

Une décoction de quercitron fraîchement préparée est transparente et d'un rouge orangé sombre, mais, au bout de quelque temps, elle se trouble et il s'y forme un dépôt jaune cristallisé. Le liquide surnageant devient peu à peu gélatineux, en même temps qu'il prend une teinte rouge sang. On peut con-

clure de là qu'il s'est produit une transformation lente, due sans doute à la décomposition d'un glucoside par un ferment particulier. Comme la matière colorante ainsi mise en liberté s'oxyde rapidement et devient impropre à la teinture, il est important de ne préparer la décoction de quercitron qu'au moment de s'en servir.

Récemment préparée, cette décoction donne les réactions suivantes :

Alcalis	Foncent la couleur.
Eau de chaux	Fonce la couleur et produit un précipité floconneux jaune-brun.
Alun	Avive la couleur et produit un léger précipité.
Protochlorure d'étain	Précipité brun.
Bichlorure d'étain	Précipité jaunâtre.
Acétate de plomb	Précipité floconneux épais et jaune brunâtre.
Acétate de cuivre	Précipité vert olive ; le liquide devient jaune verdâtre.
Sels de fer	Colorent la solution en vert, puis donnent un précipité floconneux brun olive.
Acides	Avivent la couleur du liquide et produisent un précipité brun floconneux.
Acide acétique	Affaiblit la teinte du liquide, mais l'éclaircit lorqu'il est trouble.
Gélatine	Précipité floconneux rougeâtre.
Chlore	Abondant précipité floconneux. Un excès de réactif décolore le liquide.

Ce fut Chrevreul qui, le premier, étudia chimiquement le quercitron ; il reconnut que cette matière tinctoriale contenait,

outre un tannin particulier, qui depuis a reçu le nom d'*acide quercitannique*, un principe colorant jaune, qu'il nomma *quercitrin*. Il obtint ce corps en traitant le quercitron par l'eau bouillante et abandonnant ensuite la décoction à elle-même ; le quercitrin se déposa cristallisé en lamelles.

Bolley (1) prépare le quercitrin en épuisant l'écorce par l'alcool, précipitant le tannin par la gélatine, concentrant la solution par évaporation, et reprenant par l'alcool bouillant, pour le faire cristalliser une seconde fois, le quercitrin qui se dépose.

Il est beaucoup plus avantageux cependant de se servir, pour préparer le quercitrin, d'une substance importée d'Amérique sous le nom de *flavine* et qui, dans certains cas, n'est autre chose que du quercitrin pur. En traitant cette flavine par l'eau bouillante et filtrant ensuite, on obtient une solution limpide qui, par refroidissement, laisse déposer le quercitrin à l'état cristallisé.

Le quercitrin se présente sous la forme de petites lamelles rhombiques jaune pâle, peu solubles dans l'éther ou dans l'eau froide, mais se dissolvant avec plus de facilité dans l'eau bouillante et très-aisément dans l'alcool. Les solutions alcalines dissolvent le quercitrin en prenant une teinte jaune verdâtre, qui passe au brun au contact de l'air. La solution aqueuse du quercitrin donne un précipité jaune brun avec l'eau de baryte; l'eau de chaux la fait virer au jaune vif; les acétates de cuivre et de plomb la précipitent en jaune d'or. Ses réactions les plus caractéristiques, cependant, sont celles qu'elle donne avec les sels de fer et d'étain; le perchlorure de fer la précipite en jaune verdâtre; le protochlorure de fer et l'oxychlorure d'étain donnent avec elle de beaux précipités jaune vif.

Il y a quelques années, M. Rigaud découvrit que lorsqu'on fait bouillir le quercitrin avec de l'eau contenant 10 % d'acide sulfurique, il se dédouble en un sucre répondant, d'après ce

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie XXXVII*, 101.

chimiste, à la formule $C_6H_{12}O_6$ et en un nouveau corps auquel il donna le nom de *quercétine*. Le quercitrin est donc un glucoside. La quercétine se dépose en flocons que l'on peut recueillir, laver et faire ensuite cristalliser dans l'alcool. Le dédoublement du quercitrin sous l'influence de l'acide peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Quercitrin.}}{C_{33}H_{30}O_7} + H_2O = \underset{\text{Quercétine.}}{C_{27}H_{18}O_{12}} + \underset{\text{Isodulcite.}}{C_6H_{12}O_5 + H_2O_6}.$$

Pour isoler la matière sucrée, on sépare par filtration le liquide acide de la quercétine, on le neutralise par la baryte pour éliminer l'acide sulfurique et on l'évapore. On obtient alors le sucre cristallisé. Hlasiwetz et Pfaundler, qui ont étudié cette matière sucrée et lui ont donné le nom d'*isodulcite*, ont trouvé, contrairement à M. Rigaud, qu'elle a pour formule $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. D'après leurs expériences, elle n'est pas susceptible de fermentation, bien que réduisant les sels de cuivre. Elle est isomère avec la mannite et la dulcite et, lorsqu'on la traite par un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés, elle donne un dérivé trinitré.

La quercétine, ou son glucoside le quercitrin, ont été rencontrés dans un grand nombre de plantes. Rochleder (1) a signalé la présence de la quercétine dans les fleurs et les fruits murs du mûrier d'Inde (*Aesculus hippocastanum*). La *robinine*, extraite par Zwenger et Dronke (2) du *Robina pseudacacia*, bien que différant du quercitrin, se dédouble, sous l'influence d'un acide, en quercétine et en sucre. On trouve aussi de la robinine dans les fleurs du *Carvus mascula*.

La quercétine, $C_{27}H_{18}O_{12}$, cristallise en fines aiguilles d'un beau jaune vif et d'un ton beaucoup plus riche que celui du quercitrin. Elle est insipide, insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau chaude, mais elle se dissout aisément dans l'alcool et dans l'acide acétique. Elle est également soluble

---

(1) Chemisches Centralblatt IV, 162.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie. Supplément I, 257.

dans les alcalis, auxquels elle communique une teinte jaune orangé. Sa solution alcoolique donne des précipités orangés avec les sels de chaux, de baryte et de plomb. Le perchlorure de fer la colore en vert et le perchlorure d'étain en orangé.

La quercétine est décolorée par l'hydrogène naissant. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en donnant naissance à un dérivé sulfo-conjugué qui teint la laine, sans mordant, en jaune bon teint. Schützenberger et Bertéche ont obtenu un dérivé acétique cristallisable de quercétine, en chauffant ce corps avec de l'acide acétique anhydre. Dans ce dérivé, trois ou quatre atomes d'hydrogène sont remplacés par un nombre correspondant de groupes acétyliques, C_2H_3O.

Hlasiwetz et Pfaudler (1) ont préparé un dérivé potassique de quercétine, ayant pour formule $C_{27}H_{18}O_{12}K_2O$; ils l'ont obtenu en dissolvant à chaud une partie de quercétine dans une solution aqueuse concentrée de trois parties de carbonate de potasse et laissant refroidir le liquide. Il se dépose de fines aiguilles jaunes qui ne se dissolvent plus sans décomposition. Le composé sodique correspondant a pour formule $C_{27}H_{18}O_{12}Na_2O$.

Les mêmes expérimentateurs ont étudié l'action de l'hydrate de potasse sur la quercétine ; en ajoutant une partie de ce corps à la solution bouillante de trois parties de potasse caustique dans une d'eau, et évaporant le tout à siccité, ils ont obtenu un produit consistant en un mélange de *paradiscétine*, de *phloroglucine* et d'*acide quercétique*. Pour isoler ces trois dernières substances, aussitôt que la masse est refroidie, on la dissout dans l'eau et on neutralise par l'acide chlorhydrique, qui précipite la paradiscétine, en même temps qu'une petite quantité de quercétine inaltérée. On mélange alors le liquide filtré avec un quart de son volume d'alcool et on agite le tout avec de l'éther qui dissout la phloroglucine et l'acide quercétique. Pour séparer ces deux corps, on dissout dans l'eau le résidu de l'évaporation de la solution éthérée, et on ajoute à la

(1) Journal fur Praktische Chemie xciv, 65.

solution du sous-acétate de plomb. Ce sel précicipite l'acide quercétique à l'état de sel de plomb; on filtre, on traite le liquide clair par l'hydrogène sulfuré, pour éliminer l'excès de plomb, et on évapore : la phloroglucine se dépose à l'état cristallin. Quant au quercétate de plomb, on le lave, on le met en suspension dans l'eau, on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on sépare par filtration le sulfure de plomb, et on évapore dans le vide la solution aqueuse ; l'acide quercétique cristallise alors.

On peut purifier la paradiscétine en la dissolvant dans l'alcool et précipitant par l'acétate de plomb la quercétine inaltérée ; on filtre ensuite, on élimine par l'hydrogène sulfuré le plomb en excès, on concentre le liquide et on précipite la paradiscétine par une addition d'eau.

L'acide quercétique, $C_{15}H_{10}O_7$, cristallise en belles aiguilles blanches, soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, mais franchement solubles dans l'alcool, l'éther ou l'eau chaude. Sa solution a une saveur astringente ; elle est colorée en bleu foncé par le perchlorure de fer. Une solution alcaline d'acide quercétique prend une magnifique teinte cramoisi lorsqu'on l'expose au contact de l'air. L'acide quercétique se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge brun.

Par l'action prolongée de l'hydrate de potasse sur la quercétine, ou mieux si l'on fait fondre l'acide quercétique avec de la potasse, il se produit un nouvel acide appelé *acide quercimérique*, $C_8H_{10}O_5$:

$$\underset{\text{Acide quercétique.}}{C_{15}H_{10}O_7} + H_2O + O = \underset{\text{Acide quercimérique.}}{C_8H_6O_5} + \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C_7H_6O_4}.$$

Cet acide forme de petits cristaux prismatiques qui se dissolvent aisément dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le fait fondre avec de la potasse, il donne naissance à l'acide de protocatéchique :

$$\underset{\text{Acide quercimérique.}}{C_8H_6O_5} + O = \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C_7H_6O_4} + CO_2.$$

La paradiscétine est isomère avec la datiscétine, composé extrait par Stenhouse du *Datisca cannabina*. Elle cristallise de sa solution alcoolique en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, mais très-solubles dans l'alcool ou dans l'éther. Sa solution alcoolique est colorée en pourpre intense par le perchlorure de fer. Sa solution alcaline est d'un beau jaune vif qui passe au vert sous l'influence de l'air. Le chlorure de chaux colore en brun rougeâtre une solution de paradiscétine et le brôme lui communique une teinte rouge qui passe bientôt au cramoisi.

La paradiscétine forme des sels définis avec les bases; ceux de baryum et de strontium sont bien cristallisés.

La phloroglucine fut obtenue pour la première fois comme produit de décomposition de la phlorétine; elle se sépare de sa solution aqueuse en cristaux hydratés appartenant au système orthorhombique, et ayant pour formule $C_6H_6O_3, 2\,H_2O$. Ils s'effleurissent à l'air sec et perdent leur eau de cristallisation à 90° ou dans le vide sur l'acide sulfurique.

La phloroglucine a une saveur plus douce que le sucre lui-même et ne s'altère pas au contact de l'air. Elle fond à 220° et se sublime sans décomposition, à une température plus élevée. Elle se dissout dans l'eau et dans l'alcool et plus aisément encore dans l'éther. Sa solution précipite par le sous-acétate de plomb, mais ne donne pas de précipité avec les autres sels métalliques. Elle réduit facilement les sels d'argent et de mercure, surtout à chaud et en présence de l'ammoniaque. Avec le perchlorure de fer, elle se colore en rouge foncé et avec le chlorure de chaux, elle prend une teinte jaune qui, cependant, s'évanouit bientôt. Une solution ammoniacale de phloroglucine, agitée avec de l'air, se colore en rouge brun, puis devient opaque, et il se produit de la *phloramine*. L'acide nitrique convertit la phloroglucine en *nitro-phloroglucine*.

Lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium une solution de quercétine dans la soude, le liquide prend une teinte brune, qui passe bientôt au jaune. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique,

et que l'on agite le tout avec de l'éther, ce dissolvant s'empare de trois corps, la phloroglucine, une matière soluble ayant pour formule $C_7H_8O_3$, et un troisième composé qui cristallise dans l'eau bouillante en prismes déliés et dont la formule est $C_{13}H_{12}O_3$. Ces deux derniers corps donnent de l'acide protocatéchique lorsqu'on les fond avec de la potasse.

Quand on traite par l'amalgame de sodium une solution alcoolique de quercétine acidulée par l'acide chlorhydrique, le liquide prend une belle teinte pourpre et, par concentration, il se dépose des aiguilles rouges prismatiques, analogues à l'isomorin dérivé de l'acide morique du fustet. Ces cristaux s'oxydent aisément et régénèrent alors la quercétine. Il suffit pour cela de les dissoudre dans l'alcool additionné d'une petite quantité d'alcali et de les exposer à l'air. Ce corps devient vert sous l'influence des alcalis, mais reprend sa couleur par l'addition d'un acide.

Flavine. Depuis environ 20 ans, on importe d'Amérique, sous le nom de *flavine*, une préparation de quercitron. Cette matière tinctoriale varie beaucoup dans sa composition; parfois c'est du quercitrin presque pur, d'autres fois, ce n'est que de la quercétine. Un échantillon de flavine examiné, il y a quelques années, par Bolley contenait 45 % de quercétine, le reste du produit était formé de fibre ligneuse et d'une petite quantité de matière sucrée, probablement de l'isodulcite. Dans la plupart des cas, la flavine est le produit de la décomposition du quercitrin par un acide; elle est au quercitron ce que la garancine est à la garance. On comprend facilement pourquoi il est moins coûteux pour le teinturier et l'imprimeur de se servir de ce produit que d'employer le quercitron et aussi pourquoi il donne des couleurs plus vives que ce dernier. La flavine contient en effet 16 fois plus de matière colorante que le quercitron, de telle sorte qu'une once de flavine remplace une livre de quercitron.

On fabrique aujourd'hui la flavine en Angleterre, mais on ne l'obtient pas d'aussi bonne qualité que celle importée d'Amérique; cela tient probablement à ce qu'en Amérique on la

prépare avec des écorces fraîches. Les détails du procédé américain sont tenus secrets; la méthode que l'on suit en Angleterre est la suivante : à 4 tonnes d'eau, additionnées de 2 quintaux d'acide sulfurique, on ajoute 2 tonnes de quercitron et on fait passer de la vapeur d'eau pendant 12 heures dans le mélange. Après refroidissement, on jette la masse sur des filtres de laine, on lave le dépôt jusqu'à élimination totale de l'acide sulfurique, puis on l'exprime, on le déssèche et on le passe au tamis.

Le quercitron et la flavine sont principalement employés pour teindre la laine et les tissus laine et coton. Pour teindre les pièces de laine d'environ 10 kilog., on introduit dans une chaudière, contenant une quantité suffisante d'eau bouillante, 1 kil. d'alun et 500 grammes de crême de tartre et on ajoute de la flavine jusqu'à ce que le liquide ait pris une teinte assez foncée. On fait bouillir pendant quelques minutes, on ajoute par pièce un demi litre de nitrate d'étàin, puis on introduit les pièces dans la cuve et on maintient au bouillon pendant une heure.

Pour les tissus laine et coton, on traite les pièces comme ci-dessus, on les lave de façon à enlever toute trace d'acide, on

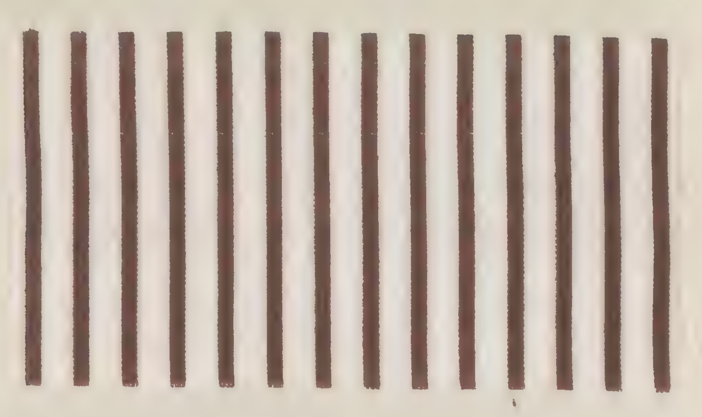


JAUNE DE QUERCITRON.

les passe dans un bain de sumac, puis dans du chlorure d'étain et enfin dans un bain aluné de quercitron. Pour le coton seul, on teint dans un bain de quercitron les tissus mordancés à l'oxyde d'étain. L'échantillon ci-joint de coton teint au quercitron est dû à l'obligeance de MM. Z. Heys et fils, de Barrhead, près Glasgow.

Ni le quercitron, ni la flavine ne sont fort employés en impression pour produire du jaune; mais on s'en sert pour donner aux couleurs de garance ou de garancine des tons bruns et orangés et pour modifier également les teintes produites par le sumac, la cochenille et le campêche. Le mordant employé est, soit l'alun, soit le mordant rouge (acétate d'alumine impur). Dans ce cas, le bain doit être à une température d'environ 45 à 50°; on obtient alors des blancs bien nets. Il est bon aussi, avant de se servir du bain, d'y ajouter un peu de gélatine, pour précipiter l'acide quercitannique, qui nuit à la vivacité des couleurs.

Le quercitron est aussi quelquefois employé dans des mélanges de couleur, comme dans l'échantillon suivant, imprimé avec un mélange d'acétate de chrome et d'extraits de garance et de quercitron, et que nous devons à l'obligeance de M. H. Kœchlin.



EXTRAIT DE GARANCE ET DE QUERCITRON.

Le meilleur procédé pour déterminer la valeur du quercitron ou de la flavine est de s'en servir pour teindre un morceau de calicot mordancé, comme on le fait pour la garance.

Bois jaune. Cette matière tinctoriale, appelée aussi *Vieux fustic*, est le bois d'un arbre de la famille des *Urticées*, le *Morus tinctorum* ou *Maclura tinctoria*. Les meilleures qualités sont importées de Cuba et de Tampico. Celles qui proviennent des Antilles et de Fernambouc sont inférieures. Il nous vient quelquefois des Indes des troncs de ce bois de grande dimension, mais, en général, ils contiennent peu de matière colorante et ne sont guère employés que dans l'ébénisterie.

Une décoction de bois jaune a une saveur amère, astringente et présente les réactions suivantes :

Alcalis	Font virer la couleur au rouge-brun.
Eau de chaux	Fait virer la couleur au rouge-brun.
Acides sulfurique, nitrique et oxalique	Légers précipités.
Acide acétique	Affaiblit la teinte du liquide, tout en la rendant plus brillante.
Alun	Précipité jaune vif.
Persulfate de fer	Coloration brun olive et, au bout d'un certain temps, précipité noir-brun.
Sulfate de cuivre	Précipité vert foncé.
Protochlorure d'étain	Précipité jaune d'or.
Acétate de plomb	Précipité jaune orangé.
Acétate de cuivre	Précipité jaune-brun.
Gélatine	Précipité floconneux jaune orangé.
Chlore	Léger précipité, accompagné d'une coloration rougeâtre qui disparaît en présence d'un excès de chlore.

Ce fut Chevreul qui, le premier, isola les deux matières colorantes du bois jaune, l'une soluble dans l'eau, qu'il nomma *morin jaune*, l'autre presque insoluble, à laquelle il donna le nom de *morin blanc*. Il observa que ce dernier corps donne une coloration rouge foncé avec les persels de fer, tandis que dans les mêmes conditions le morin jaune prend une teinte verdâtre. En 1851, Wagner (1), considérant ces deux corps comme des acides, nomma le morin blanc *acide morique*, et le morin jaune *acide morintannique ;* ce dernier est identique avec le composé cristallin observé par Chevreul dans l'intérieur des troncs.

Hlasiwetz et Pfaundler (2) ont, depuis, étudié avec beaucoup de soin ces deux composés ; pour les préparer à l'état pur, ils traitent, à deux reprises, par l'eau bouillante du bois jaune effilé et concentrent la solution jusqu'à consistance sirupeuse ; au bout de quelques jours, il se produit un dépôt cristallin que l'on recueille, pour le laver rapidement à l'eau froide et l'exprimer ensuite. Le produit consiste en acide morintannique et en acide morique combiné à la chaux ; on le traite par l'eau bouillante qui dissout seulement l'acide morintannique ; quant au sel de chaux insoluble, on le décompose par l'acide chlorhydrique faible, on dissout dans l'alcool le produit de cette décomposition et, en additionnant la solution de deux fois son volume d'eau, on en précipite le morin sous forme d'aiguilles jaunes. Pour isoler l'acide morintannique, on concentre la solution aqueuse mentionnée plus haut et l'on fait cristalliser une ou deux fois, dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, la matière colorante qui se dépose.

L'*acide morintannique*, ou *maclurine*, $C_{13}H_{10}O_6$, préparé comme nous venons de le dire, forme une poudre cristalline jaune pâle, soluble dans 2,4 parties d'eau bouillante et dans 6,4 parties d'eau froide. L'acide morintannique se dissout également dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois. Il fond à une tem-

(1) Journal fur praktische Chemie LI, 82.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie CXXVII, 351.

pérature de 200° et se décompose à 250°. Lorsqu'on le chauffe avec un alcali caustique en solution concentrée, il donne de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique :

$$\underset{\text{Maclurine.}}{C_{12}H_{10}O_6} + H_2O = \underset{\text{Phloroglucine.}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C_7H_6O_4}.$$

Lorsqu'on chauffe avec du zinc et de l'acide sulfurique une solution moyennement concentrée de maclurine, ce liquide prend rapidement une teinte rouge, qui passe bientôt à l'orangé et la solution contient alors de la phloroglucine et un nouveau corps, la *machromine* $C_{14}H_{10}O_5$.

La machromine cristallise en groupes de fines aiguilles. Elle est très-peu soluble dans l'eau ou dans l'alcool, mais se dissout un peu plus aisément dans l'éther. Les cristaux, ainsi que leurs solutions, passent rapidement au bleu, au contact de l'air ou des agents d'oxydation. En additionnant alors ces solutions d'acide chlorhydrique, il se forme un précipité bleu amorphe. Les solutions alcalines se colorent également en bleu au contact de l'atmosphère. Avec le perchlorure de fer ou le bichlorure de mercure, une solution de machromine prend une belle teinte violette, qui vire peu à peu au bleu. Le nitrate d'argent donne une coloration semblable, accompagnée d'une réduction du sel métallique. La machromine se dissout dans l'acide sulfurique, en communiquant au liquide un ton orangé, qui devient vert intense sous l'influence de la chaleur. Cette teinte ne change pas lorsqu'on étend d'eau le liquide, mais elle vire au violet par l'addition d'un alcali.

La matière bleue provenant de l'oxydation de la machromine peut se préparer aisément en ajoutant à la solution aqueuse un excès de perchlorure de fer. On recueille les flocons bleus ainsi produits, on les lave à l'eau, et on les dessèche. Après un nouveau lavage à l'éther, cette nouvelle matière colorante se présente sous la forme d'une masse d'un beau bleu foncé. Sa formule paraît être $C_{14}H_8O_5$. Sa solution alcoolique est décolorée au zinc ou l'amalgame de sodium.

Lorsqu'on dissout la maclurine dans les alcalis et qu'on la traite par l'amalgame de sodium, elle donne naissance à de la phloroglucine et à un nouveau corps ayant pour formule $C_{14}H_{12}O_5$.

Si l'on dissout la maclurine dans l'acide sulfurique, au bout de quelque temps, il se produit des cristaux rouge-brique d'*acide rufimorique*, solubles dans l'ammoniaque avec une coloration violette. Le même acide se produit lorsqu'on traite la maclurine par l'acide chlorhydrique bouillant.

A l'état pur, l'*acide morique* ou *morin* cristallise en aiguilles incolores ayant pour formule $C_{12}H_{10}O_6$. Il est presque insoluble dans l'eau et dans le bisulfure de carbone et peu soluble dans l'éther, mais facilement soluble dans l'alcool. Il se dissout, avec une coloration jaune, dans les solutions des alcalis, des borates, et des phosphates, mais les acides le précipitent de ces solutions. Le perchlorure de fer communique à sa solution alcoolique une teinte vert olive. Les sels de zinc, d'étain, de plomb et d'aluminium le précipitent en jaune, ceux de cuivre en vert foncé.

Hlasiwetz a obtenu avec l'acide morique des sels bien définis de potassium, de sodium, de calcium, de baryum, de plomb et de zinc. L'acide morique absorbe l'ammoniaque en donnant naissance à un composé jaune. Au contact du brôme, il se transforme en acide morique tribrômé $C_{12}H_5Br_3O_6$.

L'acide morique se convertit en phloroglucine, soit lorsqu'on le soumet à l'action de l'hydrogène naissant, soit lorsqu'on le fond avec un alcali caustique. Traitée par l'amalgame de sodium, une solution d'acide morique dans un alcali étendu vire d'abord au bleu, puis au vert et finalement au jaune-brun. Elle ne précipite plus par l'action d'un acide et l'on trouve alors qu'elle contient de la phloroglucine; la réaction est la suivante :

$$\underset{\text{Acide morique.}}{C_{12}H_{10}O_6} + H_2 = \underset{\text{Phloroglucine.}}{2\,C_6H_6O_3}.$$

Une solution alcoolique d'acide morique, acidulée par l'acide

chlorhydrique et traitée par l'amalgame de sodium donne lieu à une autre réaction. Si on laisse agir l'amalgame seulement jusqu'à ce que le liquide ait pris une coloration pourpre intense, qu'on sépare l'excès d'amalgame et qu'on évapore, on obtient de beaux cristaux pourpres d'*isomorin*, corps isomère avec le morin. Sous l'influence des alcalis, la solution pourpre d'isomorin devient verte et, au bout d'un certain temps, le morin se trouve régénéré. Cette transformation a lieu très-rapidement à la température de l'ébullition. Une solution alunée d'isomorin présente, lorsqu'on l'étend d'eau, un remarquable exemple de fluorescence ou dichroïsme. Vue par transmission, elle est jaune, tandis qu'à la lumière réfléchie elle paraît d'un beau vert d'urane.

Hlasiwetz résume ainsi qu'il suit les analogies qui existent entre la quercétine et l'acide morique :

1° Ces deux corps donnent un composé pourpre lorsqu'on acidule leurs solutions alcooliques et qu'on les traite par l'amalgame de sodium.

2° Tous deux donnent de la phloroglucine lorsqu'on traite leurs solutions alcalines par l'amalgame de sodium. Dans le cas de la quercétine, cependant, il se forme en même temps d'autres composés.

3° Tous deux se combinent avec la potasse et la soude.

4° Tous deux se transforment en phloroglucine sous l'influence de la potasse en fusion.

5° Tous deux sont décomposés par la chaleur en donnant des sublimés analogues.

6° Leurs solutions donnent des réactions semblables avec les divers réactifs.

Cet éminent chimiste pense que cette similitude peut s'expliquer, si l'on considère la quercétine comme un composé d'acides morique et quercétique :

$$\underset{\text{Quercétine.}}{C_{27}H_{18}O_{12}} = \underset{\text{Acide morique.}}{C_{12}H_8O_5} + \underset{\text{Acide quercétique.}}{C_{15}H_{10}O_7}.$$

Goppelsrœder (1) a fait une observation très-intéressante, qui peut servir à distinguer le morin de l'acide morintannique : une solution d'acide morique devient très-fluorescente lorsqu'on l'additionne d'une petite quantité d'un sel d'alumine et ce phénomène n'a pas lieu avec l'acide morintannique. La réaction est si délicate qu'une solution de morin devient fluorescente par l'addition d'un huit-millième d'alun, lorsqu'on y fait passer un rayon de lumière au moyen d'une lentille, et que l'on peut apercevoir la fluorescence avec une solution contenant seulement un quart de millionième de morin. Goppelsrœder propose de tirer parti de cette réaction pour déceler de petites quantités de sels d'alumine.

Le bois jaune est employé spécialement pour teindre la laine en jaune et en olive. On mordance à l'alumine pour le jaune, et aux sels de fer pour le vert. L'emploi de sels de cuivre et autres mordants permet également de varier les teintes. Le bois jaune est fort employé par les teinturiers, mais peu par les imprimeurs sur indiennes. En précipitant préalablement l'acide morintannique au moyen d'un peu de gélatine, on donne beaucoup de vivacité aux jaunes que l'on obtient avec les mordants d'alumine. Malheureusement ces jaunes sont altérés par l'air et la lumière, qui leur donne un ton orangé. Nous devons à l'obligeance de MM. Z. Heys et fils, de Barrhead, près Glasgow, l'échantillon suivant qui montre l'effet obtenu avec le bois jaune.

Fustet. Le *fustet*, appelé aussi *fustel jeune*, *Young fustic*, etc., est le bois d'un arbre nommé *Rhus cotinus* et appartenant, comme le sumac, à la famille des térébinthacées. Il croît aux Antilles, dans le Levant, et aussi en France et dans le Sud de l'Europe; on le trouve dans le commerce sous forme de petites bûches et de branches irrégulières; les meilleurs qualités sont celles qui viennent des Indes occidentales et des Antilles.

Le fustet contient une matière tannante et trois principes colorants, un rouge, un brun et un jaune. Le principe jaune a

(1) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse xxxvii, 899.

été isolé pour la première fois par Chevreul qui lui a donné le nom de *fustine*.



BOIS JAUNE.

Preisser a obtenu ce corps en traitant d'abord par la gélatine une décoction de bois, pour en précipiter la matière tannante, puis filtrant et évaporant le liquide à siccité. Le résidu fut traité par l'éther et la solution éthérée, mélangée d'eau et d'hydrate de plomb, fut soumise à la distillation pour éliminer l'éther; il se forma ainsi un composé jaune qui, en suspension dans l'eau, fut traité par l'hydrogène sulfuré et la liqueur filtrée, concentrée par évaporation, laissa déposer de petits cristaux jaunes de fustine. Ces derniers furent purifiés par une cristallisation dans l'éther.

Bolley prépara la fustine en évaporant à siccité une décoction de fustet et traitant le résidu par l'alcool; ce liquide s'empara de la fustine, tandis que la matière colorante rouge et les autres substances étrangères restèrent insolubles. La solution alcoolique, évaporée et étendue d'eau, laissa déposer des cristaux jaunes de fustine. Bolley considère cette matière colorante comme identique avec la quercétine. Mais Schutzenberger met ce fait en doute, en raison de ce que la fustine donne avec le protochlorure d'étain un précipité orangé, tandis que la quercétine donne avec le même réactif un précipité jaune. En outre, les alcalis colorent la fustine en rouge et la quercétine en jaune orangé.

La fustine est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; à l'air, ses solutions s'oxydent rapidement et virent à l'orangé.

Une décoction de fustet présente les réactions suivantes :

Alcalis	Belle teinte orangée.
Eau de chaux ou de baryte . .	Beau précipité orangé.
Acides	Teinte verdâtre.
Protochlorure d'étain.	Beau précipité orangé.
Acétate de plomb	Beau précipité orangé.
Acétate de cuivre.	Précipité rouge foncé.
Persulfate de fer	Précipité vert olive.

Comme la fustine elle-même, la décoction de fustet vire à l'orangé au contact de l'air.

Avec un mordant d'alumine, le fustet teint la laine en orangé d'une belle teinte, mais cette couleur s'altère aisément sous l'influence de la lumière. On l'emploie surtout mélangé à la cochenille, pour communiquer aux couleurs de cette dernière un ton orangé. On ne se sert pas du fustet dans la teinture du coton, mais il est fort employé par les tanneurs, en Turquie et dans le Tyrol, pour colorer le cuir en jaune orangé.

Graines de Perse ou d'Avignon. Les graines de Perse ou d'Avignon sont les baies du nerprun et de différentes espèces de *Rhamnus*, qui croissent en Orient et dans le Sud de l'Europe et parmi lesquelles nous mentionnerons le *Rhamnus amygdalinus*, le *Rhamnus oleoïdes* et le *Rhamnus saxatilis*, originaires de Perse et de Turquie, puis le *Rhamnus infectorius*, originaire d'Avignon. L'Espagne et la Morée fournissent aussi de grandes quantités de ces graines.

En général, on cueille ces baies avant maturité complète ; elles sont de la grosseur d'un pois et présentent une teinte vert jaunâtre. Elles ne donnent de bons résultats que lorsqu'elles sont fraîches ; si on les laisse vieillir un an ou deux, elles perdent une partie de leur valeur et donnent des teintes beaucoup moins belles. Leur prix est d'autant moins élevé que leur couleur tire plus sur le jaune. Si, au contraire, elles sont brunes ou noires, on les rejette comme vieilles ou altérées par l'humi-

dité. Dans le commerce, on les désigne généralement par le nom du pays d'où elles viennent; c'est ainsi que l'on distingue les graines de Turquie, les graines d'Avignon, etc. Les teinturiers et les indienneurs, cependant, comprennent toutes les variétés sous le nom de *graines de Perse*, parce que c'est de ce pays que sont importées les meilleures qualités.

Les graines de Perse ont une odeur désagréable et une saveur amère également désagréable. Une décoction fraîche de ces baies est d'un vert brunâtre et présente les réactions suivantes :

Alcalis	Font virer la couleur à l'orangé.
Acides	Troublent légèrement la décoction.
Acide nitrique	Avive la couleur du liquide.
Eau de chaux	Fait virer la couleur au jaune verdâtre et produit en même temps un léger précipité.
Alun	Atténue la teinte du liquide, mais ne produit pas de précipité.
Acétate de plomb	Ne produit sur le moment aucun changement, mais, au bout de quelque temps, le liquide se trouble.
Acétate de cuivre	Léger précipité jaune sale.
Sulfate de cuivre-Persulfate de fer	Colorent le liquide en jaune verdâtre.
Protochlorure d'étain	Coloration jaune verdâtre, léger précipité.
Gélatine	Léger trouble, il se forme avec le temps un précipité floconneux.
Chlore	Fait virer la couleur du liquide d'abord au rouge foncé, puis au jaune.

Ces graines cèdent à l'eau trois principes : un composé très-amer, une matière colorante rouge qui devient brune au contact de l'atmosphère et enfin un principe colorant jaune.

C'est Kane qui, le premier, a étudié les matières colorantes contenues dans les graines de Perse. Dans ce but, il les épuisa par l'éther, et, en évaporant la solution, il obtint de beaux cristaux jaune d'or d'une substance qu'il nomma *Chrysorhamnine* et à laquelle il assigna pour formule $C_{23}H_{22}O_{11}$. Kane trouva en outre que si l'on fait bouillir une solution de ce corps, soit au contact de l'air, soit en présence d'agents oxydants, il se convertit en un nouveau composé très-soluble dans l'eau et ayant pour formule $C_{23}H_{24}O_{14}$. Ce composé, auquel il donna le nom de *Xanthorhamnine*, se rencontre aussi dans les baies mûres ou dans celles qui ont été gardées quelque temps.

Quelques années après, Gellatly (1) reprit l'étude du même sujet; en se servant d'éther anhydre, il obtint un corps cristallisé en aiguilles soyeuses jaune pâle. Ce corps semble différer de celui obtenu par Kane. Gellatly l'appela *Xanthorhamnine* et lui donna pour formule $C_{23}H_{28}O_{14}$. Il reconnut également que si l'on fait bouillir ce corps avec de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en glucose et en un nouveau principe colorant; par refroidissement, ce dernier se dépose sous forme de poudre cristalline jaune. Il le nomma *rhamnétine* et représenta par l'équation suivante la réaction qui lui donna naissance :

$$\underset{\text{Xanthorhamnine.}}{C_{23}H_{28}O_{14}} + 3\,H_2O = 2\,\underset{\text{Glucose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Rhamnétine.}}{C_{11}H_{10}O_5}.$$

Ce fut certainement lui qui, le premier, mit en évidence ce fait que la matière colorante des graines de Perse est un glucoside.

En comparant les analyses, Hlasiwetz (2) arriva à cette conclusion que la xanthorhamnine et la rhamnétine sont identiques avec le quercitrin et la quercétine.

(1) Edinburg new Philosophical Journal VII, 252.
(2) Annalen dar Chemie und Pharmacie CXII, 107.

Bolley (1), frappé des différences qui existent entre la xanthoramnine de Kane et celle de Gellatly, examina de nouveau ces corps et arriva aux mêmes conclusions que Hlasiwetz. Schutzenberger et Bertèche étudièrent ensuite de nouveau la question, mais leurs recherches ne l'éclairèrent pas d'un nouveau jour. Il n'y a pas de doute que le produit qu'ils obtinrent, et qu'ils nommèrent *chrysorhamnine*, ne soit identique avec la rhamnétine de Gellatly. Contrairement à l'opinion de Bolley, ils ne considèrent pas ce corps comme identique avec la quercétine et n'admettent pas non plus l'identité de la xanthorhamnine avec le quercitrin.

En 1866, Lefort retira des graines de Perse deux matières colorantes ; l'une était un composé jaune cristallin, qu'il nomma *rhamnagine;* l'autre une poudre jaune amorphe, à laquelle il donna le nom de *rhamnine*. En 1869, il publia un mémoire dans lequel il avança que ces deux corps sont isomères et ont pour formule $C_{12}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Sous l'influence des acides étendus, la rhamnagine se convertit en rhamnine sans formation de sucre. D'après Schutzenberger, cependant, la rhamnagine se dédouble, lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, en rhamnétine et en un sucre isomère de la mannite :

$$\underset{\text{Rhamnagine.}}{2\,C_{12}H_{16}O_7} + 3\,H_2O = \underset{\text{Rhamnétine.}}{C_{12}H_{10}O_5} + \underset{\text{Sucre.}}{2\,C_6H_{14}O_6}.$$

On peut conclure des résultats peu concordants de ces différentes recherches qu'il existe, dans les graines de Perse, un glucoside cristallisant en aiguilles soyeuses et auquel ont été assignés les noms et les formules qui suivent :

Chrysorhamnine.	$C_{23}H_{22}O_{11}$.	Kane.
Xanthorhamnine.	$C_{23}H_{28}O_{14}$.	Gellatly.
Quercitrin.	$C_{33}H_{30}O_7$.	Bolley.
Rhamnagine.	$C_{12}H_{12}O_5 + 2\,H_2O$.	Lefort.
Rhamnine.	$C_{12}H_{12}O_5 + 2\,H_2O$.	Lefort.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie cxv, 55.

Ce composé, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, bouillant, se dédouble en sucre et en une poudre jaune, qui a reçu les dénominations et les formules suivantes :

Rhamnétine.	$C_{11}H_{10}O_5$.	Gellatly.
Quercétine.	$C_{27}H_{18}O_{12}$.	Bolley.
Chrysorhamnine.	$C_{12}H_{10}O_5$.	Schutzenberger et Bertèche.

Schutzenberger et Bertèche ont obtenu un dérivé acétylique, bien défini, de la rhamnétine, en chauffant ce corps à 140°, en tubes clos, avec de l'acide acétique anhydre. Ils lui ont assigné la formule $C_{12}H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Cet éther est d'un jaune pâle, il est insoluble dans l'eau, mais cristallise dans l'alcool.

Schutzenberger fait remarquer que la seule différence qui existe entre l'acide morique et la rhamnétine (ou sa chysorhamnine) consiste en ce que cette dernière contient deux atômes d'hydrogène de plus.

$$\underset{\text{Acide morique.}}{C_{12}H_8O_5} + H_2 = \underset{\text{Rhamnétine.}}{C_{12}H_{10}O_5}.$$

E. Kopp a aussi appelé l'attention sur ce fait que la *méline* ou *rutine*, extraite par Stein (1) du *Waifa* (fleurs non développées du *Sophora japonica*), peut être considérée comme de la rhamnétine combinée avec une molécule de glucose et une molécule d'eau :

$$\underset{\text{Méline.}}{C_{18}H_{24}O_{12}} = \underset{\text{Rhamnétine.}}{C_{12}H_{10}O_5} + \underset{\text{Glucose.}}{C_6H_{12}O_6} + H_2O.$$

Il est facile de voir, par ce court aperçu, que l'histoire des matières colorantes des graines de Perse est encore fort obscure. Il est probable, cependant, qu'une comparaison attentive des produits de décomposition des glucosides de ces graines et du quercitron jetterait un certain jour sur ce sujet.

Les graines de Perse sont employées principalement par les indienneurs pour produire, en genre vapeur, des jaunes et des verts assez vifs. Pour les jaunes, on mêle une décoction fraîche

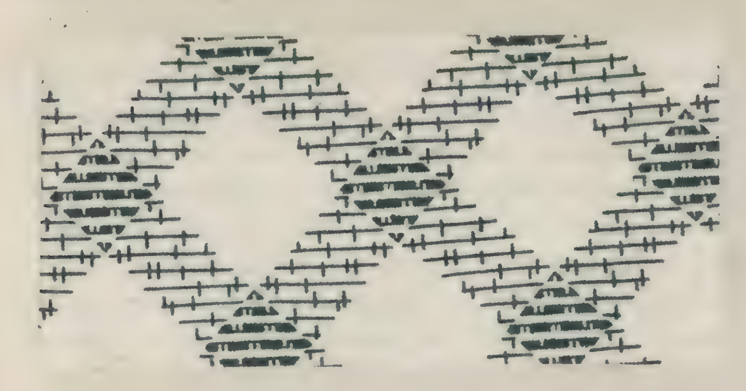
(1) Journal für Praktische Chemie LXXXV, 351.

de graines de Perse, soit avec un peu de mordant rouge (acéto sulfate d'alumine), soit avec de l'oxymuriate d'étain. On épaissit, on imprime et on vaporise. L'échantillon suivant, ainsi que le vert placé un peu plus loin, est dû à l'obligeance de MM. Wood et Wright.



GRAINES DE PERSE (JAUNE).

Pour les verts, on mêle la décoction avec du prussiate d'étain, on épaissit, on imprime et on vaporise. Dans ce cas le ferrocyanure d'étain est décomposé, l'étain se combine avec la matière colorante jaune et l'acide ferrocyanhydrique, décom-



GRAINES DE PERSE (VERT).

posé également, donne naissance à du bleu de Prusse. Le mélange du jaune et du bleu produit alors du vert.

Pour teindre la laine avec les graines de Perse, on mordance d'abord les pièces dans un bain presque bouillant contenant de l'alun et de la crême de tartre ou des sels d'étain. On ajoute alors la décoction de graines de Perse et on manœuvre jusqu'à ce qu'on soit arrivé à la teinte voulue.

La décoction de graines de Perse est très-susceptible de fermenter et de devenir visqueuse ; on empêche cette altération en l'additionnant d'un peu d'acide phénique.

Les graines de Perse servent encore à produire une laque jaune très-brillante dont la fabrication a été longtemps tenue secrète par les Hollandais. Cette laque était importée de Hollande ; elle est connue sous le nom de *jaune de Hollande* ou *stil de grain*. On l'obtient en additionnant d'alun une décoction de graines de Perse, et la précipitant ensuite par du carbonate de chaux pur. On peut varier la teinte de cette laque en ajoutant à la décoction alunée une certaine quantité de curcuma, de bois jaune, de quercitron, etc.

La laque ainsi produite est façonnée en sortes de pains que l'on fait sécher à l'ombre. Elle est principalement employée par les fabricants de papiers de tenture et les décorateurs de théâtre.

Gaude. La Gaude, *Réséda lutéola*, est une variété de réséda que l'on cultivait autrefois en Angleterre et que l'on cultive encore aujourd'hui en France et dans d'autres contrées de l'Europe ; c'est une plante herbacée, atteignant une hauteur de 1^m à $1^m,30$; on la sème au printemps et on la récolte à l'automne de l'année suivante. Cette récolte se fait, soit en arrachant la plante, soit en la fauchant. On la desséche à l'ombre et elle prend alors une teinte jaune ou jaune verdâtre, suivant le soin que l'on a apporté à la dessiccation. Ce sont les parties supérieures du végétal, principalement les feuilles et les enveloppes des graines, qui contiennent la plus forte proportion de principe colorant. La gaude est très-importante pour la

teinture de la laine, en raison des teintes brillantes qu'elle produit, et aussi par suite de la façon dont elle résiste à la lumière, à la chaleur et aux acides.

Une décoction de gaude fraichement préparée présente une teinte jaune pâle, mais bientôt elle se trouble et laisse déposer un précipité brun verdâtre, consistant en une combinaison d'oxyde de fer avec le principe colorant de la plante. Conservée pendant quelques temps, la décoction prend une teinte rougeâtre. Elle est légèrement acide et présente, à l'état frais, les réactions suivantes :

Alcalis	Colorent le liquide en jaune d'or.
Eau de chaux ou eaux calcaires	Foncent la couleur.
Eau de baryte	Beau précipité jaune floconneux.
Acide azotique	Foncent la couleur, sans produire de précipité.
Autres acides	Troublent le liquide.
Alun	Léger précipité jaune.
Protochlorure d'étain.	Abondant précipité jaune.
Acétate de plomb	Abondant précipité jaune.
Persulfate de fer.	Coloration brun-olive, puis, au bout de quelque temps, précipité brun.
Acétate de cuivre	Abondant précipité jaune.
Gélatine	Trouble légèrement le liquide.
Chlore.	Fait virer au brun la teinte du liquide et produit un précipité floconneux ; un excès de réactif décolore en partie le liquide.
Bichromate de potasse.	Agit comme les alcalis, puis produit un précipité d'écailles jaunes.

Chevreul qui, le premier, isola le principe colorant de la gaude, l'obtint sous forme d'aiguilles jaune pâle, auxquelles il donna le nom de *lutéoline*. Moldenhauer, qui l'étudia quelques années plus tard, lui assigna pour formule $C_{20}H_{14}O_8$.

Schutzenberger et Paraf (1) ont donné, pour préparer la lutéoline, le procédé suivant, à la fois nouveau et intéressant. On coupe en petits morceaux les sommets de la plante et on les traite par l'alcool dans un appareil à déplacement. On concentre la solution ainsi obtenue et, en additionnant d'eau le résidu, on en précipite des flocons verdâtres. On recueille ce précipité et on l'introduit avec de l'eau dans une éprouvette en verre, contenue elle-même dans un cylindre en acier fondu fermé hermétiquement. On expose ce tube pendant 20 minutes à une température de 250° et on laisse refroidir. On trouve alors les parois de l'éprouvette, dans la partie qui contient le liquide, recouvertes de belles aiguilles jaune d'or de lutéoline. Au fond du vase, il s'est formé un dépôt de résine.

Il est bon de purifier ces cristaux, en les dissolvant une seconde fois dans l'eau surchauffée.

La lutéoline pure cristallise en aiguilles quadrangulaires d'une saveur amère astringente. Elle se sublime, en se décomposant en partie, à une température de 315°. Elle est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans l'eau chaude. Le perchlorure de fer communique à sa solution, même très-étendue, une teinte verte. Sous l'influence des agents oxydants, cette solution prend une belle teinte jaune semblable à celle que donne la gaude avec les tissus de laine. La lutéoline n'est pas décomposée, lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique étendu bouillant, ce n'est donc pas un glucoside.

Hlasiwetz et Pfaundler considèrent la lutéoline comme un isomère de la paradiscétine. Rochleder et Brever (2), qui ont également étudié ce principe colorant, ont observé que, lorsqu'on

(1) Schutzenberger. Traité des matières colorantes II, p. 457.
(2) Journal fur Praktische Chemie XCIX, 433.

le fait fondre avec de la potasse caustique, il se produit de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique. Si l'on adopte la formule assignée à la lutéoline par Moldenauer, cette réaction est réprésentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Lutéoline.}}{C_{20}H_{14}O_8} + 2\,H_2O + O_2 = 2\,\underset{\text{Phloroglucine.}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C_7H_6O_4} + CO_2.$$

L'emploi du quercitron et de la flavine s'est presque entièrement substitué, en Angleterre, à celui de la gaude. Cette dernière substance est cependant encore employée avec des mordants d'alumine, pour produire des jaunes très-brillants, et avec des mordants de fer et d'alumine, pour obtenir des verts olive.

Aloès. Ce produit est le suc épaissi de certaines espèces d'*Aloë* genre de plantes appartenant à la famille des Liliacées. Les espèces les plus employées à la préparation de l'aloès sont l'*Aloë vulgaris* ou *sinuta*, l'*Aloë socotrina*, l'*Aloë spicata*, l'*Aloë arborescens*, l'*Aloë africana* et l'*Aloë ferox*.

Les meilleures qualités d'aloès se préparent en évaporant dans un vase de cuivre ou de fer le suc obtenu par expression des feuilles de la plante, que l'on coupe dans ce but à leur base.

On connaît dans le commerce quatre variétés principales d'aloès : l'aloès Socotrin, l'aloès Barbade, l'aloès Natal et l'aloès du Cap.

L'aloès Socotrin, appelé aussi aloès de Bombay ou de Zanzibar, nous vient, par Bombay, de la côte orientale de l'Afrique et du sud de l'Arabie ; il est en petits tonneaux ou en boîtes doublées d'étain. Quand il est de bonne qualité, il est d'une teinte rouge-brun foncé, et son odeur rappelle celle du safran. En l'imbibant d'alcool et l'examinant au microscope, on reconnaît qu'il contient une grande quantité de cristaux très-ténus. Lorsqu'il est opaque et qu'il présente une teinte hépatique, on l'appelle quelquefois *aloès hépatique* ou *foie d'aloès*.

L'aloès Barbade, préparé avec le suc de l'*Aloë vulgaris*, est d'une teinte brun foncé et lorsqu'on vient à haleter dessus, il

présente une odeur assez analogue à celle de la variété dont nous venons de parler, mais qui néanmoins s'en distingue aisément; en fragments minces, il est translucide et présente une teinte brun-orangé.

L'aloès Natal, que l'on importe de ce pays en grande quantité depuis 1870, diffère complétement de l'aloès ordinaire du Cap, et contient un principe particulier, la *Nataloïne;* il est d'un brun grisâtre et très-opaque. L'espèce d'*Aloë* qui le produit est très-grande et n'a encore été identifiée avec aucune espèce connue.

L'aloès du Cap est produit en grande quantité près de la baie d'Algoa, dans la colonie du Cap; il est fourni principalement par l'*Aloë spicata*, l'*Aloë africana*, l'*Aloë ferox* et l'*Aloë arborescens*. L'aloès du Cap présente une cassure conchoïdale brillante et une odeur particulière qui permet de le distinguer aisément des autres espèces; en petites écailles, il est translucide dans l'eau et présente une couleur ambrée par transmission, mais très-foncée par réflexion. Sa poudre est jaune pâle.

L'aloès est doué d'une saveur très-amère et d'une odeur fortement aromatique; il est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. Il renferme trois substances dont deux sont solubles dans l'eau et constituent, dans l'aloès Barbade, les 70 centièmes de la masse; la troisième substance est insoluble.

De la solution aqueuse d'aloès, MM. T. et H. Smith, d'Edinbourg, retirèrent, en 1850, un composé auquel ils donnèrent le nom d'*aloïne*. Le procédé adopté par eux consiste à traiter l'aloès par l'eau froide et à évaporer la solution dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse; le liquide ainsi concentré est abandonné pendant quelques jours à l'abri de l'air, et laisse alors déposer une masse cristalline jaune. On recueille ce précipité, on l'exprime, on le dissout de nouveau dans l'eau froide à l'abri du contact de l'air et on l'évapore dans le vide. En répétant l'opération une troisième fois, on obtient l'aloïne presque pure, sous forme de masse cristalline jaune pâle; l'aloïne est

soluble dans l'alcool et cristallise dans ce dissolvant en groupes de lamelles rhombiques jaunes soyeuses. Suivant Tilden (1), l'aloïne peut être facilement préparée à l'aide de l'aloès Barbade. Il faut choisir cet aloès brillant et opaque ; on le dissout dans l'eau bouillante légèrement aiguisée d'acide chlorhydrique et on évapore à consistence sirupeuse la solution filtrée ; au bout de quelques jours, il se dépose une masse cristalline jaune citron ; une fois débarrassée, par expression, de la liqueur mère qu'elle contient, et soumise à une nouvelle cristallisation, cette substance constitue l'aloïne à l'état pur. L'*Aloïne* ou *Barbaloïne* est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, mais elle se dissout aisément dans l'eau chaude, l'alcool, l'acide acétique et les alcalis. Ses solutions s'oxydent rapidement au contact de l'air, en présence d'un alcali ; elles prennent alors une teinte brune, surtout si on les chauffe.

Stenhouse qui, en 1850, analysa le produit préparé par MM. Smith, trouva que, desséché à 100°, il a pour formule $C_{17}H_{18}O_7$; mais si on le desséche dans le vide, à la température ordinaire, il retient encore une molécule d'eau de cristallisation. Stenhouse observa également, que, lorsqu'on traite par un excès de brôme de l'aloïne en solution aqueuse froide, il se forme un composé dans lequel trois atômes d'hydrogène sont remplacés par du brôme ; on obtient ainsi la *bramaloïne,* $C_{17}H_{15}Br_3O_7$. Ce dernier corps est soluble dans l'alcool bouillant et cristallise, par refroidissement, en aiguilles jaunes brillantes, groupées en étoiles beaucoup plus grandes que celles de l'aloïne. Il est moins soluble que l'aloïne dans l'eau froide et dans l'alcool. Tilden a également préparé le composé chloré correspondant, la *chloraloïne* $C_{17}H_{15}Cl_3O_7$.

Suivant Rochleder, l'aloïne traitée, à l'ébullition, par l'acide sulfurique étendu, se dédouble en glucose et en *rottlérine ;* la réaction est représèntée par l'équation suivante :

(1) Pharmaceutical Journal (3) II, 845.

$$\underset{\text{Aloïne.}}{C_{17}H_{18}O_7} + 2\,H_2O = \underset{\text{Glucose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Rottlerine.}}{C_{11}H_{10}O_3}.$$

Fluckiger (1) a trouvé que l'aloès Natal contient un principe différent de celui de l'aloès Barbade. Pour extraire ce principe, on traite l'aloès, à une température de 40°, par son propre poids d'alcool. Ce liquide dissout la partie amorphe du produit et laisse intacts les cristaux, on les purifie par expression et en les soumettant à une nouvelle cristallisation dans l'alcool bouillant. Le *Nataloïne*, $C_{25}H_{28}O_{17}$, cristallise en écailles minces, d'un jaune brillant, peu solubles dans l'alcool absolu et dans l'éther, plus solubles dans l'alcool méthylique, et légèrement solubles dans l'eau. Traitée par l'acide azotique, la nataloïne donne de l'acide picrique et de l'acide oxalique, mais point d'acide chrysammique, ce qui montre bien qu'elle diffère essentiellement de la barbaloïne. En étudiant l'aloès Socotrin, Histed réussit à isoler un troisième principe distinct des deux premiers, et auquel Fluckiger donna plus tard le nom de *Socaloïne* $C_{34}H_{38}O_{15} + 5\,H_2O$. Ce corps cristallise en groupes de prismes aciculaires plus soluble que la nataloïne.

Kosmann (2), en étudiant l'aloès du Cap, observa que la partie soluble dans l'eau et celle qui ne se dissout pas présentent la même composition centésimale. La partie soluble est une masse jaune, amorphe, composée de granules agglomérés ; M. Kosmann considère ce corps comme un produit d'oxydation de l'aloïne, formé pendant la concentration du suc, d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Aloïne.}}{C_{17}H_{18}O_7} + O + 2\,H_2O = \underset{\text{Aloès soluble.}}{C_{17}H_{22}O_{10}}.$$

Le composé insoluble dans l'eau se produirait d'une façon analogue :

$$3\,\underset{\text{Aloïne}}{C_{17}H_{18}O_7} + 3\,O + 6\,H_2O = \underset{\text{Aloès insoluble.}}{C_{51}H_{66}O_{30}}.$$

---

(1) Archiv der Pharmacie. (2) CXLIX, 11.

(2) Bulletin de la Société chimique de Paris, 1863, p. 530.

Lorsqu'on traite ces corps par l'alcool bouillant, il se produit du glucose et différents acides d'une teinte brun-jaunâtre et qui ne présentent pas grand intérêt.

$$6\ \underset{\text{Aloès soluble.}}{C_{17}H_{22}O_{10}} = \underset{\text{Acide aloërésique.}}{C_{30}H_{32}O_{14}} + 2\ \underset{\text{Acide aloërétique.}}{C_{30}H_{34}O_{15}} + 2\ \underset{\text{Glucose.}}{C_6H_{12}O_6} + 4\ H_2O.$$

$$\underset{\text{Acide aloërétique.}}{C_{30}H_{32}O_{14}} + 18\,O + 8\ H_2O = \underset{\text{Aloërétine.}}{C_{30}H_{48}O_{40}}.$$

Suivant Hlasiwetz, lorsqu'on traite l'aloès par l'acide sulfurique étendu bouillant, il se forme de l'acide *paracoumarique*, $C_9H_8O_3$, qui, fondu avec la potasse, se convertit en acide *paraoxybenzoïque*, $C_7H_6O_3$. Lorsqu'on fond avec la potasse, soit l'aloès, soit la barbaloïne, on obtient ce dernier acide, ainsi que de l'orcine, le principe colorant des lichens.

Schunck qui, il y a un certain nombre d'années, a étudié l'action de l'acide nitrique sur l'aloïne de l'aloès Barbade, a trouvé que cette réaction donne naissance à deux composés qu'il a appelés *acide aloétique* et *acide chrysammique*.

Pour préparer l'acide aloétique, on chauffe une partie d'aloès avec huit parties d'acide azotique d'une densité de 1,3. Aussitôt que la violente réaction qui se produit est terminée, on concentre le liquide et on l'additionne ensuite d'eau ; il se dépose alors, par refroidissement, une poudre jaune, consistant en un mélange d'acides aloétique et chrysammique impurs. On lave ce précipité à l'eau froide, et on le traite par l'alcool bouillant, qui dissout seulement l'acide aloétique ; par refroidissement, la solution alcoolique laisse déposer cet acide sous forme d'une poudre cristalline jaune orangé.

Suivant Finck (1), cependant, le meilleur mode de séparation de ces acides consiste à les convertir en sels de potasse et à traiter le mélange par l'eau froide qui dissout seulement l'aloétate. En additionnant la solution d'acétate de baryte et évaporant, on obtient des cristaux d'aloétate de baryte dont on peut,

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie CXXXIV, 236.

après purification, séparer l'acide aloétique à l'aide de l'acide azotique.

L'acide aloétique, $C_{14}H_4(AzO_2)_4O_2$, n'est que peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout aisément dans l'eau chaude et dans l'alcool. Il se dissout dans les alcalis en les colorant en rouge ; tandis qu'il donne avec l'ammoniaque un amide violet. Par une ébullition prolongée avec l'acide azotique, il s'oxyde et se convertit en acide chrysammique. Les aloétates alcalins sont solubles et cristallisés ; ceux des métaux lourds sont insolubles.

L'acide chrysammique $C_{14}H_4(AzO_2)_4$, s'obtient en faisant digérer une partie d'aloès avec neuf parties d'acide azotique, d'une densité de 1,35, jusqu'à ce que toute réaction cesse. On distille la majeure partie de l'acide azotique, on lave le résidu avec un peu d'eau et on le laisse en contact, pendant 6 ou 8 heures, avec son poids d'acide azotique, d'une densité de 1,45. On jette alors le mélange dans l'eau et on recueille le précipité floconneux jaune qui se forme. On le lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage passe colorée en violet.

Tilden préfère préparer l'acide chrysammique au moyen de la barbaloïne, qui, sous l'influence de l'acide azotique fumant, se convertit en un mélange d'acides chrysammique, aloétique, oxalique et picrique. Après avoir lavé le produit à l'eau froide qui enlève ces deux derniers acides, on le fait bouillir pendant assez longtemps avec de l'acide azotique fumant, pour convertir l'acide aloétique en acide chrysammique. L'acide brut, obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés, peut être purifié en le convertissant en sel de potasse ou de chaux, que l'on fait cristalliser. En ajoutant de l'acide azotique étendu à une solution de chrysammate, l'acide chrysammique se précipite à l'état pur, sous forme d'écailles jaune d'or, qui sont presque insolubles dans l'eau, mais lui communiquent cependant une teinte violette. L'acide chrysammique est aisément soluble dans l'éther. Suivant De la Rue et Muller, il se produit aussi par l'action de l'acide azotique sur l'acide chrysophanique.

Les *chrysammates alcalins* sont d'un rouge foncé et cristallisent en écailles à reflet vert doré, peu solubles dans l'eau froide. Les sels de baryum, calcium et magnésium sont peu solubles dans l'eau, mais plus solubles dans l'alcool étendu. Ils sont tous bien cristallisés, particulièrement le composé de magnésie qui forme de larges écailles d'une belle couleur cramoisie.

Traité par l'ammoniaque, l'acide chrysammique donne du chrysammidate d'ammoniaque, $C_{14}H_2(AzO_2)_4O_3(AzH_2)AzH_4$, qui cristallise en aiguilles rouge foncé à reflet vert métallique. Quand on traite ce sel par les acides étendus, on met en liberté l'acide chrysammidique, $C_{14}H_2(AzO_2)_4O_3(AzH_2)H$.

L'*hydrochrysammide*, $C_{14}H_{10}Az_4O_6$, ou $C_{14}H_4(AzH_2)_3(AzO_2)O_4$, est un corps cristallisant en aiguilles d'une belle couleur bleue, on l'obtient en traitant l'acide chrysammique par les agents réducteurs, tels que l'acide iodhydrique ou le zinc et l'acide sulfurique étendu. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool bouillant.

Boutin, Robiquet et particulièrement Saac et Schlumberger ont montré que l'aloès et son dérivé, l'acide chrysammique sont susceptibles de fournir une grande variété de couleurs.

On peut, à l'aide de ces corps, obtenir sur le coton, la laine et la soie des teintes violettes, roses, orangées, jaunes, puces, brunes, olives et grises: La couleur obtenue varie cependant avec la nature du tissu, même lorsque l'on emploie le même mordant ; aussi avec un mordant d'alumine, l'aloès donne sur coton du gris perle et sur soie du jaune brun.

Curcuma ou safran des Indes. Le curcuma est la tige souterraine du *Curcuma tinctoria*, plante qui pousse en abondance dans les Indes orientales. On en importe également de la Chine, de Java, de Batavia, des Barbades, mais le plus estimé est celui qui vient de Bombay. Extérieurement ces racines ont une teinte voisine du gris, mais à l'intérieur elles sont d'un jaune foncé ; elles ont une saveur aromatique et amère.

Suivant John, leur composition est la suivante :

Huile volatile jaunâtre	1
Résine jaune brunâtre	10 à 11
Matière extractive brune, douée de propriétés tinctoriales	11 à 12
Matière gommeuse	14
Matières solubles dans les alcalis, y compris les sels terreux	57
Humidité, perte, etc.	7 à 5
	100

Le curcuma est réduit en poudre et vendu aux teinturiers sous forme d'une poudre fine, d'une belle teinte orangée et fortement odorante. Il ne cède à l'eau froide qu'une faible proportion de matière colorante. L'eau bouillante, cependant, en extrait une plus grande quantité ; quant à l'alcool, il la dissout fort aisément et se charge en même temps d'une forte proportion de résine.

Vogel et Pelletier ont, les premiers, isolé le principe colorant du curcuma et lui ont donné le nom de *Curcumine*. Plus tard, Lepage a indiqué, pour préparer cette matière, un procédé autre que celui de Vogel et Pelletier. Après avoir traité la racine pulvérisée par le sulfure de carbone, pour enlever l'huile volatile et les matières résineuses, on épuise le résidu par une solution alcaline faible qui dissout la curcumine. Si l'on neutralise alors par un acide le liquide alcalin, la curcumine se précipite ; on la recueille, on la dessèche et on la fait cristalliser dans l'éther. Elle se présente alors sous forme d'écailles brunes, donnant une poudre jaune. La curcumine peut aussi être extraite de la racine à l'aide de la benzine (1) ; on purifie alors les cristaux en les dissolvant dans l'alcool, précipitant la solution par le sous-acétate de plomb, et décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré. La curcumine, après une nouvelle cristallisation dans l'alcool bouillant, est complétement pure et forme des prismes brillants, jaunes par transmission et

(1) Daube. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft III, 606.

rouges par réflexion. Ils ne sont que peu solubles, même à l'ébullition, dans l'eau ou la benzine, mais ils se dissolvent aisément dans l'alcool et dans l'éther. La curcumine se dissout dans les solutions alcalines caustiques en les colorant en brun, et cette coloration est si sensible que l'on se sert de papier de curcuma pour déceler des traces d'alcali. La curcumine a pour formule $C_{10}H_{10}O_3$; elle fond sans décomposition à 109°. L'acide azotique l'oxyde et donne naissance à de l'acide oxalique.

C'est un fait bien connu des chimistes que lorsqu'on plonge dans une solution d'acide borique une bande de papier de curcuma, cette dernière prend une belle teinte orangée, qui passe au rouge par l'addition d'un acide fort, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Ce rouge se convertit peu à peu en violet foncé, surtout si on dessèche le papier. Si on lave alors ce papier et qu'on le plonge dans une solution alcaline, il prend une belle teinte bleue, qui, d'ailleurs, disparaît bientôt et cède la place à une coloration grise.

Schlumberger (1) a étudié cette réaction et est arrivé à des résultats très-curieux. Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide borique une solution alcoolique de curcumine, ce liquide se colore en orangé et si, après refroidissement, on l'additionne d'eau, il donne un précipité rouge vermillon. Ce précipité ne se dissout, ni dans l'éther, ni dans la benzine, mais il est très-soluble dans l'alcool auquel il communique une coloration orangée. C'est, d'ailleurs, un composé très-instable; en solution alcoolique, il se décompose immédiatement par l'ébullition, ou même en l'abandonnant à lui-même pendant quelque temps; cette réaction produit de l'acide borique et une résine, la *pseudocurcumine*, qui diffère entièrement de la curcumine, puisqu'elle colore les alcalis en gris verdâtre. Le composé rouge, produit par l'action de l'acide borique sur la curcumine, se dissout dans

(1) Bulletin de la Société Chimique [2] v. 192.

les alcalis avec une coloration rouge violet, qui passe rapidement au gris sale.

Cependant le corps le plus intéressant qu'ait obtenu Schlumberger est la *rosocyanine*. La solution alcoolique de ce corps présente une belle couleur rouge, analogue à celle de la fuchsine et qui, par l'addition d'un peu d'alcali fixe ou volatil, passe au bleu foncé. On la prépare en traitant par l'acide borique et l'acide sulfurique une solution alcoolique de curcumine. Le mélange se colore rapidement en rouge, et l'opération est terminée quand une petite quantité du liquide, prélevée à titre d'essai, devient bleue par une addition d'ammoniaque. Par refroidissement, la rosocyanine cristallise à l'état impur. Une fois purifiée, elle se présente sous forme d'aiguilles rouge foncé, à reflet vert, insolubles dans l'eau, l'éther et la benzine. La couleur rose intense de la solution alcoolique s'altère rapidement sous l'influence de la chaleur, elle passe d'abord au rouge foncé, puis à l'orangé et enfin au jaune. Les mêmes changements ont lieu à froid, mais avec plus de lenteur. Ainsi que nous l'avons déjà dit, l'ammoniaque produit une coloration bleue, mais en neutralisant cet alcali, on régénère la couleur primitive. La solution bleue donne des précipités bleus avec l'eau de chaux et l'eau de baryte; lorsqu'on la laisse au contact de l'air, elle prend une teinte grise.

Ces expériences donnent à penser que la curcumine est un glucoside susceptible de se combiner avec l'acide borique, mais qui serait décomposé par l'acide sulfurique. Schutzenberger fait remarquer que la rosocyanine présente, dans ses propriétés chimiques, une grande analogie avec la cyanine que l'on trouve dans les fleurs et dont nous avons déjà parlé.

Les Chinois teignent la soie en curcuma par une simple immersion du tissu dans une décoction de cette matière colorante, acidulée par l'acide citrique; cependant, bien que le curcuma puisse, avec l'aide de mordants, teindre le coton, la laine et la soie, il n'est pas employé en Europe comme matière tinctoriale, en raison du peu de solidité des teintes qu'il produit;

on ne s'en sert que mélangé à d'autres matières colorantes. On l'emploie cependant dans la fabrication des papiers peints, ainsi que pour teindre le bois et le cuir, et pour colorer la pâtisserie, le beurre, le fromage et les pommades. Il entre en forte proportion dans la *curry powder*, si employée dans l'Inde pour la cuisine.

Rocou. Le rocou est formé par la pulpe des graines de *Bixia orellana*, plante qui croît dans le Sud de l'Amérique et qui nous vient également du Mexique, du Brésil, des Antilles, et surtout de Cayenne, en masses dont le poids varie de 2 $_1/^2$ à 10 kilog., et qui sont généralement enveloppées de feuilles de bananier ou de roseaux. On l'importe aussi, sous forme de pâte homogène, contenue dans des tonneaux du poids de 4 ou 5 quintaux. Cette pâte a la consistance du beurre et répand une odeur nauséabonde ; cette odeur est due à une addition d'urine qui a pour but de maintenir le produit humide et de lui donner une teinte plus riche.

A Cayenne, lorsque le fruit du Bixia est mûr, on le recueille, on le broie grossièrement et on le jette dans l'eau où il demeure pendant plusieurs semaines. On sépare ainsi la pulpe du noyau. On passe le liquide au travers d'une toile grossière et la matière colorante se dépose peu à peu ; on la recueille et on évapore l'excès d'eau, jusqu'à ce que le produit ait pris une consistance pâteuse ; on l'expose alors à l'air dans un endroit ombreux, et on l'expédie lorsqu'il est suffisamment sec. La poudre ainsi préparée, surtout celle qui vient de Cayenne, est de qualité relativement inférieure, parce qu'il s'établit dans la masse une fermentation qui donne naissance à des produits nuisibles pour la teinture. L'analyse suivante peut être considérée comme représentant la composition moyenne de cette qualité de rocou.

Eau	72,25
Feuilles	3,85
Amidon, matières mucilagineuses et fibres ligneuses	18,30
Matière colorante	5,60
	100,00

Il y a quarante ans, M. Dumontel introduisit, à Cayenne, quelques perfectionnements dans la préparation du rocou. Son procédé consistait, au lieu de broyer les graines, à les laver simplement à l'eau pour enlever la matière colorante, et à empêcher la fermentation au moyen d'un agent chimique. Il obtint ainsi du rocou dans un très-grand état de division ; ce produit, connu sous le nom de bixine, est d'une belle couleur rouge ; on l'importe en Europe sous forme de petites tablettes, fort employées en Angleterre pour colorer le fromage. D'après Girardin, le pouvoir colorant de la bixine est trois fois plus grand que celui du rocou ordinaire.

Le rocou est peu soluble dans l'eau, mais se dissout aisément dans l'éther et dans l'alcool. Les acides chlorhydrique et acétique ont peu ou point d'action sur lui, mais il communique à l'acide sulfurique concentré une coloration bleue qui passe peu à peu au vert, puis au violet. Il se dissout aisément dans les alcalis caustiques ou carbonatés, et donne ainsi des solutions rouge foncé, dans lesquelles les acides produisent un précipité orangé.

Une solution alcaline de rocou donne un précipité orangé avec l'alun ou le sulfate de fer, un précipité jaune-brun avec les sels de cuivre et un précipité jaune-citron avec le chlorure d'étain.

Le rocou ordinaire, bien que vendu un prix comparativement bas, est encore une matière colorante assez coûteuse, en raison de la petite quantité de principe colorant qu'il contient, même lorsqu'il n'est pas falsifié. Il est souvent, cependant, mélangé d'ocre ou d'autres terres colorées. Pour découvrir cette fraude, il suffit de dessécher le rocou et de le calciner; quand il est pur, il ne laisse pas plus de 8 à 12 % de cendre. Néanmoins, la meilleure méthode pour déterminer son pouvoir tinctorial consiste à teindre des poids égaux de tissus, d'une part avec l'échantillon de rocou à essayer, d'autre part avec un échantillon-type de qualité connue. Les bains de teinture doivent avoir la composition suivante :

	POUR COTON.	POUR SOIE.
Rocou desséché à 100°.	5 gr.	0 gr. 5
Crême de tartre..	10	1
Eau.	400	200

On opère avec 12 grammes de coton ou 2 grammes de soie, on les plonge dans les bains indiqués ci-dessus, on maintient au bouillon pendant 15 minutes et on laisse refroidir une heure. On enlève alors les échantillons, on les exprime, on les lave avec soin et on les sèche à la lumière diffuse, puis on compare l'intensité et le brillant des teintes obtenues.

La valeur comparative de deux échantillons de rocou peut être déterminée aussi à l'aide du colorimètre. Pour faire cette détermination, on fait digérer 0 gr. 5 de chaque échantillon dans 50 grammes d'alcool à 90°; puis on décante la solution et on verse de nouveau de l'alcool; on répète plusieurs fois l'opération, puis on amène au même volume les deux liqueurs alcooliques et on les compare dans le colorimètre.

Les principes colorants du rocou ont été étudiés par Chevreul, Kerndt, Picard, Bolley, Mylius et Stein. Ils sont au nombre de deux ; l'un, l'*orelline,* est jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther; elle communique une teinte jaune au calicot mordancé à l'alun; Kerndt la considère comme le produit de l'oxydation ou de la décomposition du second principe colorant, la *bixine,* auquel Bolley donne pour formule $C_5H_6O_2$; Stein, cependant, lui assigne la formule $C_{15}H_{18}O_4$. D'après Bolley et Mylius, ni Kerndt, ni Picard n'auraient obtenu la bixine à l'état pur, et le produit étudié par eux ne serait qu'un mélange des corps avec une matière résineuse.

Pour préparer la bixine, on prend du rocou de Cayenne de première qualité, on le lave, on le dessèche et on le traite par l'alcool concentré bouillant; on évapore à siccité la solution alcoolique et on traite le résidu par l'éther; ce liquide le dissout en partie et laisse une poudre rouge vif, insoluble dans l'eau. On dissout de nouveau cette poudre dans l'alcool et on ajoute à

la solution une solution alcoolique d'acétate de plomb. Il se produit un précipité rouge; on le lave à l'alcool, on le met en suspension dans l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. On fait bouillir le sulfure de plomb avec l'alcool pour le séparer de la matière colorante peu soluble dans l'eau; on concentre la solution alcoolique et finalement on l'étend d'eau; on obtient ainsi un précipité rouge floconneux de bixine. Une fois sèche, elle se présente sous la forme d'une poudre rouge de cinabre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, mais soluble dans l'alcool et dans la benzine. Elle se dissout aisément dans les liqueurs alcalines et se colore en bleu foncé par l'action de l'acide sulfurique concentré.

Le rocou est peu employé dans la teinture et l'impression; on ne s'en sert guère que pour modifier les teintes produites par d'autres matières colorantes, telles que le fustet ou le quercitron. On l'emploie également pour donner un pied au coton avant la teinture au carthame ou à la cochenille. Dans la production des orangés genre vapeur, le rocou a été complétement détrôné par l'*aurine*, une des couleurs dérivées du goudron de houille. On emploie encore assez souvent le rocou pour teindre des écheveaux de coton de basse qualité. On plonge les écheveaux dans une solution alcaline de rocou, puis on les passe dans un bain d'acide sulfurique étendu qui précipite la bixine sur la fibre. Il n'y a plus alors qu'à laver les écheveaux.

Pour produire des tons orangés, on commence par mordancer les fils à l'étain.

On se sert souvent du rocou pour colorer les vernis, le fromage et le beurre. Les Indiens d'Amérique et les Caraïbes l'emploient pour teindre leur corps.

Chica ou Carajara ou Caragura. — Cette substance est un principe colorant rouge orangé que les Indiens préparent à l'aide des feuilles du *Bignonia chica*, végétal originaire des bords du Rio Meta et de l'Orénoque. Les Indiens emploient le chica, comme le rocou, pour se teindre la peau. On s'en sert également aux États-Unis pour produire des rouges et des

orangés sur coton et sur laine. La teinture se fait comme avec le rocou.

Pour préparer cette matière colorante, les Indiens font bouillir dans l'eau pendant quelque temps les feuilles de Bignonia, puis ils jettent le tout sur un filtre de toile et ajoutent au liquide une certaine quantité d'écorce d'un arbre nommé *arayane*. Il se produit alors un précipité rouge floconneux qui se dépose peu à peu. On recueille le dépôt, on le moule en pains et on fait sécher. Ces pains ont une teinte rouge orangé et prennent un reflet cuivré lorsqu'on les frotte. Ils sont inodores et insipides.

Le principe colorant du chica est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther, auxquels il communique une belle teinte rouge rubis. Les acides acétique et chlorhydrique le dissolvent en se colorant en rouge brun, tandis qu'il communique à l'acide sulfurique un beau ton orangé, qui se convertit en violet foncé par une addition d'ammoniaque. Il se dissout dans les alcalis caustiques et carbonatés, ainsi que dans l'ammoniaque, en donnant des solutions rouge-orangé, dont on peut le séparer de nouveau par l'addition d'un acide.

Erdmann a étudié le principe colorant du chica et lui a assigné pour formule $C_8H_8O_3$.

Safran. — Le safran est formé par les stigmates de la fleur du *Crocus sativus*; on le récolte en Autriche, en Espagne et en France, particulièrement dans les environs d'Avignon. On recueille les stigmates en octobre et on les dessèche au soleil ou sur un feu couvert. Il faut 200,000 stigmates pour faire 1 kilog. de safran, et cela explique le prix élevé de ce produit. Le safran a une odeur assez agréable et une saveur amère. Il cède à l'eau et à l'alcool une matière colorante jaune appelée safranine, mais qui, aujourd'hui, est rarement employée en teinture. La *safranine* ou *crocine* peut être obtenue sous forme d'une poudre rose inodore, qui devient brune sous l'influence de la chaleur et se décompose à 200°. Elle se dissout dans l'ean, dans l'alcool et dans les alcalis, en donnant des solutions

orangées, mais elle est presque insoluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré dissout la crocine en se colorant d'abord en bleu, puis en violet. L'acide sulfurique étendu la décompose, à l'ébullition, en glucose et en un composé amorphe rouge foncé, la *crocétine*, dont la formule est $C_{20}H_{26}O_{11}$.

Barberry Root. — Cette matière tinctoriale est la racine du *Berberis vulgaris* ou épine-vinette, qui pousse dans presque toutes les parties du monde, mais surtout dans les Indes.

Le principe colorant de la racine d'épine-vinette, la *berbérine*, a été isolé pour la première fois par Buchner (1). Pour le préparer, on épuise la racine par l'eau bouillante, on concentre l'extrait par évaporation et on traite le résidu à chaud par l'alcool; après filtration, on distille la majeure partie de l'alcool et on abandonne le liquide concentré dans un endroit frais; il se dépose alors des cristaux jaunes de berbérine que l'on peut purifier en les faisant cristalliser de nouveau, d'abord dans l'eau, puis dans l'alcool.

Le meilleur procédé pour extraire la berbérine (2) de matières premières, telles que la racine d'épine-vinette et le bois de Colomba, qui ne contiennent pas beaucoup d'amidon, consiste à les faire bouillir avec de l'eau et un léger excès de sous-acétate de plomb, filtrer et concentrer jusqu'à ce que le liquide cristallise par refroidissement. On recueille les cristaux et, dans les liqueurs mères, on précipite le reste de l'alcaloïde, sous forme de nitrate, par l'addition d'un excès d'acide nitrique. On peut isoler la base du nitrate, en traitant par un lait de chaux la solution aqueuse de ce dernier. Pour purifier la berbérine brute, on la dissout dans l'eau bouillante et on ajoute du sous-acétate de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité; on filtre, on élimine l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré; après une nouvelle filtration et évapora-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie xxiv, 228.
(2) Journal of the chemical Society xx, 187.

tion, le liquide laisse déposer par refroidissement de la berbérine pure cristallisée.

On a constaté encore la présence de la berbérine dans le *Berberis cristata;* Bœdeker (1) l'a trouvée dans le *Jateorhiza palmata* ou *Cocculus palmatus,* connu sous le nom de racine de Calumbo ou Columbo; Perrins (2) dans le bois de Colombo de Ceylan, *Menispermum fenestratum;* Stenhouse (3) dans le *Yellowbark,* écorce jaune du *Cœlocline polycarpa,* employé comme matière tinctoriale par les indigènes d'Abeocouta, dans l'ouest de l'Afrique; et enfin par Mayer (4), dans la racine du *Podophyllum peltatum* et dans celle de l'*Hydrastis Canadensis.*

La berbérine se présente sous la forme de petites aiguilles soyeuses, douées d'une saveur amère prononcée; elle est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, mais se dissout aisément à l'ébullition dans ces liquides; elle est insoluble dans l'éther, mais soluble à un certain degré dans les huiles et les essences. La Berbérine est un alcaloïde ayant pour formule $C_{20}H_{17}AzO_4$; sa solution alcoolique, additionnée d'une solution d'iode ou d'iodure de potassium, laisse déposer des écailles vertes lustrées. Elle se combine avec les acides en donnant des sels jaunes bien définis; le nitrate, entre autres, est remarquable par son insolubilité dans les liqueurs contenant un léger excès d'acide azotique. A l'ébullition, il est décomposé par cet acide et les produits de la décomposition contiennent de l'acide oxalique. L'hydrogène naissant convertit la berbérine en un composé incolore, l'*hydroberbérine,* $C_{20}H_{21}AzO_4$.

La racine d'épine-vinette a été employée seule pour teindre la soie en jaune, mais on obtient des couleurs plus vives en ajoutant au bain de l'alun et des sels d'étain. On s'en sert surtout pour la teinture des cuirs.

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie LXVI, 384 et LXIX, 40.
(2) *Id.* *Id.* LXXXIII, 276.
(3) Pharmaceutical Journal and Transactions XIV, 455.
(4) American Journal of Pharmacy, XXXV, 97.

Gomme-gutte. — La gomme-gutte, en anglais *Gamboge*, est une gomme-résine produite par le *Garcinia morella*, arbre de la famille des Guttifères, originaire de la péninsule de Gamboge, de Siam et du sud de la Cochinchine. Les incisions que l'on fait au tronc de cet arbre laissent couler un suc jaune; on le recueille dans des bambous et on l'y laisse se solidifier; il forme alors des cylindres portant souvent l'empreinte de la structure intérieure des bambous. Cette gomme-gutte constitue la première qualité, connue sous le nom de *gomme-gutte en canons* ou *en bâtons*. On trouve aussi la gomme-gutte en pains, présentant parfois un trou dans leur milieu; elle porte alors le nom de *gomme-gutte en gâteaux*. On produit aussi la gomme-gutte à Ceylan et on en extrait également une qualité inférieure du *Garcinia cambogia* (*Cambogia gutta* de Linné), arbre originaire de la côte de Malabar.

La gomme-gutte se présente en morceaux de différentes grandeurs, d'un jaune sale à l'extérieur et recouverts d'une poudre jaune. Sa cassure est vitreuse ou conchoïdale, d'un jaune safran. Sa poudre est d'un jaune brillant et s'émulsionne avec l'eau. Bien qu'elle soit sensiblement inodore à la température ordinaire, la gomme-gutte dégage, lorsqu'on la chauffe, une odeur toute particulière. Quand on la goûte, elle ne présente d'abord aucun goût, mais au bout de quelque temps, elle provoque dans la gorge une vive sensation d'âcreté.

La gomme-gutte est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'ammoniaque; sa solution ammoniacale donne avec les sels de baryte un précipité rouge, avec les sels de zinc un précipité jaune, avec l'acétate de plomb un précipité jaune-rougeâtre et avec le nitrate d'argent un précipité jaune-brun.

Le Dr Christison a donné de la gomme-gutte les analyses idniquées dans le tableau ci-contre :

La résine que contient la gomme-gutte peut être aisément isolée au moyen de l'éther; elle est d'un rouge hyacinthe et donne une poudre d'un beau jaune. Elle possède des propriétés acides bien marquées, décompose, à l'ébullition, les carbonates

alcalins, et forme avec les alcalis des sels rouges que l'on peut précipiter de leurs solutions par le sel marin, comme les savons. Buchner donne pour formule à cette résine $C_{30}H_{35}O_6$.

	GOMME-GUTTE en canons, de Siam		GOMME-GUTTE en gâteaux, de Siam		GOMME-GUTTE DE CEYLAN			
Résine.	74,2	71,6	64,3	65,0	68,8	71,5	72,9	75,5
Gomme.	21,8	24,0	20,7	19,7	20,7	18,8	19,4	18,4
Matière amylacée. .	»	»	6,2	5,0	»	»	»	»
Fibre ligneuse. . .	»	»	4,4	6,2	6,8	5,7	4,3	0,6
Humidité.	4,8	4,8	4,0	4,6	4,6	»	»	4,8
	100,8	100,4	99,6	100,5	100,9	96,0	96,6	99,3

Lorsqu'après l'avoir purifiée, on fond cette résine avec de la potasse caustique, elle dégage des vapeurs d'une odeur aromatique agréable et le résidu contient de la phloroglucine, d l'acide pyrotartrique et deux autres acides dont l'un est cristallisé et l'autre amorphe. L'acide cristallisé, appelé par Hlasiwetz et Barth (1) acide *iso-uvitique*, $C_9H_8O_4$ est isomère avec l'acide uvitique et forme de larges cristaux prismatiques appartenant au système rhombique.

La gomme-gutte est surtout employée dans la peinture à l'aquarelle; on en fait une imitation avec du curcuma.

Ilixanthine. — Cette substance est une matière colorante jaune, observée pour la première fois par Machtigal dans les feuilles du *Polygonum fagopyrum* ou sarrasin, et étudiée plus tard par Schunck. Ce corps semble identique avec l'ilixanthine extraite par Moldenhauer (2) des feuilles du houx commun, *Ilex aquifolium.* L'ilixanthine cristallise en aiguilles d'un jaune pâle, ayant pour formule $C_{17}H_{22}O_{11}$, peu solubles dans l'eau,

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie. CXXXVIII, 61.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie. CII, 346.

chaude ou froide, mais solubles dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré fait virer sa couleur au jaune foncé, sans la décomposer. Elle teint le calicot en jaune sombre avec un mordant d'alumine, et en jaune clair avec un mordant d'étain; avec un mordant de fer, elle donne différentes teintes de jaune-brun, suivant la concentration du mordant.

Lichens. — Les lichens fournissent plusieurs matières colorantes jaunes, telles que l'*acide chrysophanique* et l'*acide vulpique* ou *chrysopicrine*. Rochleder et Helt ont extrait l'acide chrysophanique (voir plus loin au paragraphe Rhubarbe) du lichen des murailles ou *Parmelia parietina*.

L'acide vulpique ou chrysopicrine a été extrait par Moller et Strecker du *Cetraria vulpina* de Norwége; par Bolley et Kinkelyn de l'*Evernia vulpina* des Alpes et par Stein du *Parmelia parietina*.

L'acide *chrysinique*, préparé par Picard au moyen des bourgeons de peuplier, présente une grande ressemblance avec l'*acide vulpique*.

Pour préparer ces différents acides jaunes, on fait macérer les lichens dans un liquide alcalin; on décante ensuite ce dernier et on le neutralise par un acide, ce qui provoque la précipitation du principe colorant. On lave l'acide précipité, on le dissout dans l'alcool ou l'éther, et, en évaporant la solution, on obtient l'acide à l'état cristallin.

L'*acide vulpique* a pour formule $C_{19}H_{14}O_5$. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se sublime sans décomposition à 126° et donne avec les alcalis des solutions jaune d'or, qui ne s'altèrent pas à l'air. Employé comme matière colorante, il donne de très-bonnes teintes. L'acide chrysinique ne présente presque pas d'intérêt.

Purrhée ou Jaune indien. — La *purrhée* ou *Jaune indien* est une matière colorante importée de l'Inde et de la Chine en pains ronds, d'une centaine de grammes, bruns à l'extérieur et d'un jaune vif à l'intérieur, et qui, suivant Erdmann, présentent une structure cristalline. Dissous à l'ébullition dans une solu-

tion de borax, le jaune indien donne un beau jaune sur la soie et le coton mordancé à l'alumine; il n'est cependant pas employé en teinture en raison de son prix élevé. Sa principale application consiste dans la fabrication de couleurs pour la peinture à l'huile et l'aquarelle.

L'origine de cette substance est encore obscure. Certaines personnes prétendent que c'est une concrétion intestinale ou biliaire du chameau, de l'éléphant et du buffle; d'autres la considèrent comme un dépôt produit dans l'urine de ces animaux, lorsqu'ils ont mangé les feuilles de certaines plantes, parmi lesquelles ils citent le mango ou *Mangostana mangifer*.

Le principe colorant de la purrhée est l'euxanthate de magnésie, d'où on extrait l'*acide euxanthique* en lavant parfaitement la purrhée à l'eau bouillante et dissolvant le résidu dans l'acide chlorhydrique étendu bouillant. Par refroidissement, l'acide euxanthique se dépose en groupes d'aiguilles jaunes. Il a une saveur douce et un arrière-goût amer; il est franchement soluble dans l'éther et dans l'alcool, mais peu soluble dans l'eau. Lorsqu'on l'a fait cristalliser dans l'alcool, il a pour formule $C_{21}H_{18}O_{11}+H_2O$, mais il perd son eau de cristallisation lorsqu'on le dessèche à 134°. Quand on le précipite de sa solution ammoniacale au moyen d'un acide, il contient trois molécules d'eau, $C_{21}H_{18}O_{11}+3H_2O$.

Suivant Stenhouse, quand on chauffe l'acide anhydre avec précaution dans un tube, il se produit un sublimé jaune, auquel il a donné le nom d'*euxanthone*, $C_{20}H_{12}O_6$.

L'acide euxanthique forme des sels bien définis. On en a obtenu de nombreux dérivés, par l'action des divers réactifs, tels que le brôme, le chlore, l'acide azotique, mais ces dérivés ne sont intéressants qu'à un point de vue scientifique.

Le jaune indien étant d'un prix assez élevé, est souvent adultéré avec des jaunes moins chers, comme le chromate de plomb. On peut reconnaître cette fraude par une simple calcination; le jaune indien pur brûle lentement et ne laisse qu'une faible

proportion de cendres, tandis qu'un produit additionné de matière minérale en donne une grande quantité.

Rhubarbe. — Ce produit est la racine de différentes espèces de *Rheum,* comme le *Rheum palmatum,* le *Rheum compactum,* le *Rheum australe,* etc.; il contient différents principes définis, dont le plus important est l'*acide chrysophanique.* Le meilleur moyen d'extraire cet acide de la racine consiste à épuiser celle-ci par l'eau froide, la dessécher et la traiter ensuite par la benzine bouillante. On concentre ensuite par distillation la solution ainsi obtenue et on laisse refroidir le résidu; il se prend en une masse cristalline d'acide chrysophanique, que l'on peut purifier en le traitant par une solution étendue de carbonate de soude et le faisant cristalliser de nouveau. L'acide chrysophanique cristallise en lames hexagonales d'un jaune pâle, presque insolubles dans l'eau, mais légèrement solubles dans l'alcool.

On n'a pas encore déterminé s'il a pour formule $C_{14}H_{10}O_4$, ou bien $C_{14}H_8O_4$. Lorsqu'on le traite, à l'ébullition, par l'acide azotique fumant, il se convertit en acide chrysammique. L'acide chrysophanique se trouve aussi dans le séné, dans le *Rumex obtusifolius* et plusieurs autres espèces de ce Genre, ainsi que dans le *Parmelia parietina,* le lichen jaune des murailles.

Rutine. — La *rutine* est un glucoside qui semble très-répandu dans le règne végétal. Elle a été d'abord extraite de la *Rue des Jardins* par Weiss et Borntrager, puis des câpres par Rochleder et Hlasiwetz et enfin, par Stein, du Waïfa, (fleurs non développées du *Sophora japonica).* Elle cristallise en cristaux jaune pâle ayant pour formule $2C_{25}H_{28}O_{15},5H_2O$. Elle perd 3 molécules d'eau à 100° et le reste à 160°. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, mais franchement soluble dans l'eau bouillante ou l'alcool chaud. Elle est insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'acide acétique. Elle se dissout dans les alcalis caustiques ou carbonatés, ainsi que dans l'eau de chaux ou de baryte, en donnant des solutions jaunes d'où les acides précipitent la rutine sans altération. Ces solutions brunissent à l'air.

L'acide nitrique froid communique à la rutine une teinte jaune; qui passe rapidement à l'olive, puis au brun. L'acide nitrique bouillant la convertit en acides oxalique et picrique. Traitée à l'ébullition, par l'acide sulfurique étendu, la rutine se décompose en *glucose* et en *quercétine*, ainsi que le montre l'équation suivante :

$$\underset{\text{Rutine.}}{C_{25}H_{28}O_{15}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Quercétine.}}{C_{13}H_{10}O_6} + \underset{\text{Glucose.}}{2\,C_6H_{12}O_6}.$$

Sous l'influence de l'amalgame de sodium, la rutine donne de la *paracarthamine*.

Scoparine. $C_{21}H_{22}O_{10}$. Ce composé, extrait par Stenhouse du *Spartium scoparium*, bien qu'il ne soit pas une matière colorante, est considéré par Hlasiwetz comme appartenant au groupe quercétique. Lorsqu'en effet on le fond avec de la potasse caustique, il se dédouble en phloroglucine et en acide protocatéchique, ainsi que le représente l'équation suivante :

$$\underset{\text{Scoparine.}}{C_{21}H_{22}O_{10}} + 5\,O = \underset{\text{Phloroglucine.}}{C_6H_6O_3} + 2\,C_7H_6O_4 + CO_2 + 2\,H_2O.$$

La scoparine, lorsqu'elle est exempte de chlorophylle et autres impuretés, forme une masse friable d'un jaune pâle ; on peut cependant l'obtenir cristallisée, par l'évaporation spontanée de sa solution alcoolique. C'est un composé neutre, incolore et inodore ; elle donne des solutions d'un vert jaunâtre avec les alcalis caustiques et carbonatés et avec l'ammoniaque. La solution ammoniacale abandonne, par évaporation, une gelée verte, qui, desséchée, ne contient pas d'ammoniaque et présente la même composition que le corps cristallisé. La Scoparine prend aisément d'ailleurs la forme colloïde ou la forme cristalline.

Bois de Tayegu ou Taigu. — Il y a quelques années, M. J. Arnaudon (1), en examinant au microscope un échantillon de bois de Taigu importé du Paraguay, y observa de petits

(1) Technologiste XIX, 453.

cristaux jaunes prismatiques qu'il reconnut être une matière colorante. Pour l'extraire, on réduit le bois en petits fragments et on le traite à la température ordinaire par de l'alcool à 0,844 de densité; ce liquide dissout la matière colorante, en même temps qu'une petite quantité d'une résine brune et, par concentration, on obtient des cristaux du principe colorant à l'état impur. On peut les purifier d'abord par une nouvelle cristallisation dans l'alcool, puis par l'évaporation spontanée de leur solution éthérée. Le composé ainsi obtenu porte le nom *d'acide Taiguique.* Il se présente sous la forme de prismes jaune d'or, qui ne s'altèrent pas à l'air dans l'obscurité; à la lumière du jour, au contraire, ils passent d'abord à l'orangé, puis au brun. Cet acide fond sans décomposition à 134° et se sublime à 180° en donnant de grands cristaux prismatiques. Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais insoluble dans l'eau. Il se dissout également dans l'esprit de bois et dans le sulfure de carbone. Il est soluble dans les liquides alcalins et leur communique une belle teinte écarlate très-vive, de sorte qu'il constitue un réactif très-sensible de la présence d'un alcali libre. La coloration est encore manifeste lorsqu'on ajoute un peu d'acide taiguique à de l'eau contenant un millionième d'ammoniaque libre.

Une décoction de bois de taigu, faite avec de l'eau contenant un carbonate alcalin, communique au coton une belle teinte rouge-orangé ; lorsqu'on plonge cette fibre textile, d'abord dans la décoction, puis dans un bain acide étendu, la teinte obtenue se rapproche beaucoup de celle que donne le rocou.

Wongshy, ou *Hoang-Tchy.* Rondot, Persoz et Martius ont examiné quatre matières colorantes jaunes usitées en Chine. De ces produits tinctoriaux, un seul, le *Wongshy* ou *hoang-tchy,* le fruit du *Gardenia grandiflora,* semble présenter quelque intérêt.

Son principe colorant a été étudié par Stein, Orth, Rochleder et Martius, et, suivant Rochleder, il est identique avec la crocine, la matière colorante du safran.

Carotine. — Ce corps est le principe colorant jaune des carottes ; il ne présente aucun intérêt particulier et n'a pas reçu d'applications.

Rottlera. — Le fruit du *Rottlera tinctoria* est employé dans les Indes pour teindre la soie en orangé. Il contient un principe colorant, la *Rottlerine*, ayant pour formule $C_{11}H_{10}O_3$ et cristallisant en aiguilles jaunes soyeuses. Ces aiguilles sont insolubles dans l'eau, mais assez solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant.

MATIÈRES COLORANTES VERTES.

Lo-kao ou Vert de Chine. — En 1848, l'attention de quelques personnes en Angleterre fut attirée sur une matière colorante verte importée de Chine sous le nom de *Lo-kao* ou *Vert de Chine*. En même temps, cette substance était étudiée en France



LO-KAO.

par MM. Kœchlin, Schouch et Persoz. En 1853, MM. Guinon, Marnas et Cie, de Lyon, l'importèrent en quantité suffisante pour leur permettre de s'en servir dans la teinture de la soie et de répondre aux besoins du commerce. Les étoffes de soie ainsi teintes étaient désignées sous les noms de *Vert Vénus*, *Vert Azof*, *Vert Lumière;* leur principale qualité était de garder leur couleur verte à la lumière artificielle. L'échantillon

ci-joint, qui montre l'effet obtenu avec cette matière colorante est du à l'obligeance de MM. Guinon, Marnas et C[ie].

L'emploi de cette matière colorante ne fut pas cependant continué longtemps, en raison de son peu de stabilité; en outre MM. Guinon, Marnas et C[ie], trouvèrent le moyen de produire des verts conservant leur couleur à la lumière artificielle; ils y arrivèrent en teignant d'abord la soie en bleu de Prusse et la passant ensuite dans un bain acidulé d'acide picrique. Il est intéressant de remarquer que, lorsqu'on substitue l'indigo au bleu de Prusse, le tissu paraît bleu à la lumière artificielle. Ces verts ont été remplacés depuis par les couleurs d'aniline.

A cette époque pourtant, le lo-kao excitait un grand intérêt et M. Charvin de Lyon reçut de la chambre de commerce de cette ville une médaille d'or pour avoir trouvé le moyen de préparer le lo-kao à l'aide d'une plante Européenne, le *Rhamnus catharticus* ou nerprun. (1)

---

(1) La fabrication du Lo-kao en Chine même a été l'objet d'un certain nombre de notices; l'intérêt qui s'attache à cette substance nous engage à reproduire ici la description qu'en donne M. Champion dans son ouvrage sur les industries chimiques en Chine :

De grandes Jonques arrivent à Hankeou vers le mois de novembre chargées de l'écorce des arbres destinée à la fabrication du vert : elle provient de diverses espèces de *Rhamnus* poussant dans les provinces de Sse-tchuen et du Koueï-tchcou.

L'écorce est coupée en morceaux dans lesquels on trouve presque toujours de petits fragments de bois adhérents, car les chinois, au lieu de l'enlever simplement, la séparent au moyen d'un couteau qui détache en même temps une partie des branches. On emploie en général deux et même trois espèces différentes d'écorces. On introduit ces fragments dans une chaudière formée d'une bassine de fonte surmontée d'un baquet cerclé de bambou. On remplit presque entièrement la bassine, dont la partie supérieure arrive au niveau du fourneau, avec de l'écorce et de l'eau ordinaire. On maintient le tout à l'ébullition pendant plusieurs heures, afin d'épuiser la matière colorante. Ensuite on introduit le liquide et l'écorce dans de grandes jarres de terre en les y laissant séjourner jusqu'au lendemain. La 1[re] opération de cuisson se fait en général le matin. Lorsqu'on veut se servir du liquide, on introduit l'écorce dans des paniers de bambou placés au-dessus des jarres et qui permettent au liquide de s'égoutter. Puis on mêle à la liqueur une faible solution de carbonate de soude obtenue par la calcination et le lessivage de tourteaux de graines oléagineuses. Le liquide, qui était déjà brun prend une couleur plus foncée : on la transporte alors au moyen de seaux dans les prairies herbeuses avoisinantes, on plonge dans le

Suivant Persoz, le lo-kao importé en Europe présente trois teintes de bleu-verdâtre foncé et a la composition suivante.

Matière colorante	61,90
Matière minérale, formée principalement de chaux	28,80
Eau	9,30
	100,00

Le lo-kao est insoluble dans l'alcool, l'éther et le bisulfure de carbone et ne se dissout qu'en partie dans l'eau. L'addition d'un acide à l'eau augmente sa solubilité, les alcalis en extraient une matière colorante verte et le liquide devient brun lorsqu'on le fait bouillir, ou même lorsqu'on l'abandonne à lui-même pendant un certain temps à la température ordinaire.

---

liquide des pièces de coton de plusieurs mètres de long sur une largeur de 30 à 40 centimètres, puis on les retire on les fait égoutter et on les étend sur l'herbe. Il faut que le temps ne soit ni trop chaud ni trop froid. Nous avons vu pratiquer l'opération en juin, de 4 h. 1/2 du matin à 8 heures environ; passé cette heure le soleil trop ardent altérerait le produit. C'est vers le milieu de ce mois que cesse la fabrication qui ne pourrait se continuer avec les chaleurs intenses de l'été. Par l'action de l'humidité et du jour, la matière subit sans doute une sorte d'oxydation dont le résultat est de lui donner une teinte verte assez foncée. On laisse sècher et on répète l'opération 10 à 15 fois jusqu'à ce qu'on ait la teinte voulue; on roule alors les pièces et on les vend à d'autres fabricants qui en extraient le vert de Chine et le livrent au commerce. Ordinairement, ces derniers, auxquels appartient l'étoffe, paient une somme fixe pour la teinture de chaque pièce.

Pour extraire le vert formé à la surface des toiles, on plonge l'étoffe dans l'eau bouillante jusqu'à ce que la couleur se détache, on fait évaporer le liquide ainsi obtenu jusqu'à consistance sirupeuse et on étend le résidu sur des feuilles de papier, la dessiccation se termine doucement à l'air. Parfois aussi on se contente de plonger dans le liquide de grosses mèches de coton qu'on sèche à l'air. Le prix de détail était en 1865, de 225 fr. le kilog.

Pour teindre la soie en vert de Chine, les chinois font gonfler le vert de Chine dans l'eau pendant environ 1 heure et on l'écrase dans un mortier de porcelaine jusqu'à ce que la matière soit parfaitement homogène. On lave avec soin la pièce de soie à teindre et on sèche au soleil. On introduit de l'eau dans une terrine en bois, on y ajoute un peu de sulfate de fer dissous et un peu de vert de Chine, puis la décoction chaude d'une graine grillée appelée *kwe-ho*. On mélange, on trempe la soie et on la retourne plusieurs fois dans le liquide, puis on étend sur une table une pièce de toile et, tenant par une extrémité la pièce de soie, on la frappe vigoureusement sur la toile; ensuite on replonge l'étoffe dans la teinture et on recommence jusqu'à ce qu'on ait la teinte voulue. Après dessiccation on peut laver sans crainte. (*Traducteur.*)

Les agent réducteurs, tels que les acides arsénieux, hyposulfureux, oxalique et formique, donnent avec les solutions de lo-kao des précipités violets ; l'hydrogène sulfuré le colore en rouge sang. Exposé à l'air, le liquide reprend, au bout d'un certain temps, une teinte verte ; le prolochlorure d'étain dissout partiellement le lo-kao, en produisant une coloration d'un rouge intense, qui passe au vert par l'addition d'un alcali et l'exposition à l'air.

Les agents oxydants, tels que les acides azotique et chromique, font également virer le vert au rouge ; mais, dans ce cas, le contact de l'atmosphère ne régénère pas la couleur primitive ;

Certains sels, comme ceux de magnésie et de zinc changent le vert en bleu.

Dans ces dernières années, MM. Cloëz et Guignet ont publié un intéressant mémoire sur le vert de Chine. Ils ont reconnu que, lorsqu'on mélange le lo-kao avec de l'eau et que l'on abandonne le mélange pendant quelque jours dans un endroit chaud, il se produit une fermentation et le lo-kao se trouve réduit en partie. Si alors on le lave à l'eau froide et qu'on le traite ensuite par l'eau bouillante, on obtient une solution colorée en rouge violacé et qui donne un précipité bleu au contact de l'air. Conjointement avec Persoz, ils considèrent cette matière comme le véritable principe colorant du lo-kao et ils lui ont donné, pour cette raison le nom de *lokaïne*. On peut préparer le lokaïne en assez grande quantité en agitant le lo-kao avec une solution de carbonate d'ammoniaque, filtrant et précipitant ensuite par l'alcool.

Pour obtenir la lokaïne à l'état de pureté, on dissout une partie de carbonate d'ammoniaque pur dans quarante parties d'eau, et on ajoute une partie de lo-kao grossièrement pulvérisé ; on agite de temps en temps le mélange pendant environ quatre jours et le liquide prend alors une teinte vert-bleuâtre sombre. On filtre et on évapore à siccité, au bain marie, pour éliminer l'excès de carbonate d'ammoniaque. Le résidu, qui est soluble dans l'eau, est une combinaison de lokaïne avec l'ammoniaque ;

on la purifie on la dissolvant dans l'eau et la précipitant ensuite par l'alcool. Les résultats de l'analyse conduisent à la formule $C_{28}H_{33}O_{17}AzH_4$. Ce composé, maintenu pendant quelques heures à une température de 110°, donne naissance à de la *lokaétine ammoniacale*, matière violette insoluble. Le même corps se produit lorsqu'on fait fermenter le lo-kao, en l'additionnant de levure ; la solution se colore en rouge vif et, après filtration et exposition à l'air, il se produit un beau précipité violacé de lokaétine ammoniacale.

Sous l'influence de l'acide sulfurique, la solution de lokaïne ammoniacale se dédouble en glucose et en lokaétine insoluble, à laquelle on a donné pour formule $C_9H_8O_5$. La lokaïne est, par suite, un glucoside.

La moindre trace d'alcali communique à la lokaétine une coloration violet foncé. Le sulfure ammonique donne avec elle un précipité rouge floconneux. L'acide azotique le transforme en acide oxalique et en une nouvelle matière colorante jaune.

En raison de la variété de couleurs que donne la lokaïne sous l'influence de certains agents chimiques, et en raison aussi de ce qu'elle est produite par un *Rhamnus*, l'auteur pense qu'il doit exister une relation entre ce corps et quelques-uns des dérivés de la rhamnétine. Elle doit aussi par suite se rapprocher de la quercétine et surtout de la rosocyanine du curcuma.

La solution obtenue en faisant digérer le lo-kao avec de l'eau, teint la soie en un vert bleuâtre pâle, semblable à la teinte de certaines étoffes de soie importées de Chine. La lokaétine ammoniacale teint, sans mordant, le coton, la laine et la soie en violet. Dans un bain d'hyposulfite de soude, la lokaétine ammoniacale teint le coton en un beau bleu ciel ne changeant pas à la lumière.

Waifa ou *hoaï-hoa*. — Les chinois envoient en Europe quelques autres matières colorantes, mais, à l'exception du Waifa, ces substances ne présentent pas grand intérêt, leur composition et leur mode d'emploi étant inconnus.

Le *Waifa* consiste dans les boutons non développés du

Sophora japonica, arbre qui croît en abondance dans le Sud de Chine et dans les Indes. Stein en a extrait une matière colorante jaune, qu'il considère comme identique avec la rutine.

Pour teindre un vert avec cette matière tinctoriale, les chinois plongent le coton dans une décoction bouillante de Waifa, additionnée d'une petite quantité d'alun, puis ils l'exposent aux rayons du soleil. On répète ces opérations jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la teinte voulue.

Sap-green ou Vert de Vessie. — On s'est pendant longtemps servi d'un vert préparé à l'aide du *Rhamnus catharticus* ou nerprun, et connu sous le nom de *Vert de Vessie.* Il est employé par les fabricants de papiers peints et les teinturiers sur cuir ; on le fabrique en grande quantité dans les environs de Nuremberg. Lorsque les baies de nerprun sont mûres, on les exprime et l'on obtient ainsi un suc violacé qui devient vert par l'addition d'un alcali. Pour préparer la couleur, on ajoute au suc un peu de soude ou de chaux, en même temps qu'une petite quantité d'alun et de gomme arabique. On concentre le liquide jusqu'à consistance sirupeuse et on en remplit des vessies de porc. C'est de là qu'est venu le nom de *vert de vessie.*

Chlorophylle. — Malgré les nombreuses recherches entreprises par les chimistes les plus distingués sur la matière colorante verte des feuilles, nous sommes loin d'avoir une connaissance exacte de sa composition et de ses propriétés. Les grandes difficultés que présente cette étude sont dues, non-seulement à ce que la matière colorante verte est associée avec différentes autres substances, de nature séreuse ou grasse, mais encore à la facilité avec laquelle la chlorophylle s'altère sous l'influence des agents chimiques et même sous l'action de la lumière.

On peut préparer la chlorophylle de la manière suivante : On fait digérer des feuilles vertes pendant plusieurs jours avec de l'éther et l'on évapore ensuite à siccité le liquide filtré. Le résidu est traité par l'alcool bouillant et on ajoute au liquide une petite quantité de lait de chaux qui précipite toute la

matière colorante, tandis que l'alcool retient la majeure partie des matières grasses. On sépare la chlorophylle de la chaux au moyen de l'acide chlorhydrique et pour dissoudre la matière colorante, on ajoute de l'éther, qui vient former une couche verte à la partie supérieure du liquide.

On obtient la chlorophylle en évaporant la solution éthérée, mais elle n'est pas encore pure, et contient toujours une certaine quantité de matière grasse.

Hartsenn (1) mélange avec de l'esprit de vin à 55° des feuilles de lierre finement hachées, il abandonne le mélange pendant 12 heures, puis l'exprime ; cette opération enlève aux feuilles leur eau, une substance amère appelée *hélicine* et un composé saponifiable. Les feuilles exprimées sont ensuite mises en digestion, pendant 24 heures, dans de la benzine, puis on exprime de nouveau et on chasse par distillation, la benzine du liquide exprimé. On obtient ainsi un résidu gras brun foncé, correspondant à 2 $^1/_2$ $^0/_0$ du poids des feuilles employées ; on traite ce résidu par une lessive de soude, on filtre et on précipite par le sel marin la liqueur filtrée. On lave le précipité avec de l'eau salée, puis on le dissout dans l'eau et on traite le liquide par une solution de sulfate de cuivre ; il se forme un nouveau précipité que l'on lave et que l'on dessèche, puis on le fait bouillir avec de l'alcool absolu et on le lave à l'éther et à la benzine. Ce traitement enlève le savon du cuivre et laisse un composé d'oxyde de cuivre et de chlorophylle ; on met ce dernier en suspension dans l'alcool et, en le décomposant par l'hydrogène sulfuré, on obtient une solution qui, par évaporation, abandonne la chlorophylle à l'état pur.

La chlorophylle, ainsi préparée, est complétement exempte de matières grasses ; elle se présente sous forme d'une poudre terreuse, d'un vert très-foncé, presque noire, inaltérable à l'air, infusible et supportant sans se décomposer une température de 198° ; cependant elle se décompose à une température

(1) Chemisches Centralblatt 1873, 204.

plus élevée. Elle est insoluble dans l'eau et légèrement soluble dans l'éther, mais elle se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool.

Parmi les chimistes qui ont étudié la matière colorante verte des feuilles, M. Frémy (1) pense que cette substance est composée de deux principes, un jaune et un bleu ; au premier il a donné le nom de *phylloxanthine*, au second celui de *phyllocyanine*. Si l'on agite, avec un mélange d'éther et d'acide chlorhydrique étendu, des feuilles vertes desséchées ou l'extrait alcoolique de ces feuilles, et que l'on laisse déposer, le liquide se sépare en deux couches ; la couche supérieure éthérée est jaune, tandis que la solution chlorhydrique présente une teinte bleue. D'autre part, en mélangeant avec de l'alumine en gelée l'extrait alcoolique des feuilles, et ajoutant ensuite de l'eau avec précaution, on obtient une belle laque bleue et la solution est d'un jaune vif. Si l'on filtre alors et qu'on ajoute de nouveau de l'hydrate d'alumine, puis une grande quantité d'eau, on obtient un précipité jaune. Ces laques, lavées, desséchées et traitées ensuite par l'alcool, communiquent à ce liquide leurs couleurs respectives.

M. Frémy a observé également que les feuilles jeunes et malades se colorent en vert vif lorsqu'on les expose aux vapeurs d'acide chlorhydrique, en raison de ce qu'elles contiennent une plus grande quantité de principe jaune que les feuilles normales. Dans les feuilles d'automne, cependant, il n'a pu trouver aucune trace de phyllocyanine ; elles ne contiennent que de la phylloxanthine ; cette dernière est, par suite, le plus stable des deux composés.

La *phylloxantine* (2) est un corps neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther et cristallisant de sa solution dans ce liquide en tables jaunes ou en prismes rouges,

---

(1) Comptes-rendus, I, 405.

(2) Frémy, Annales de chimie et de physique [4] VII, 78 ; Ludwig Archiv fur Pharmacie [2] CVI, 164.

ressemblant à ceux du bichromate de potasse. Elle est douée d'un pouvoir colorant très-considérable et se dissout en bleu dans l'acide sulfurique concentré, tandis que la matière colorante jaune des fleurs devient rouge dans les mêmes circonstances.

La *Phyllocyanine* est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool et dans l'ether en les colorant en vert olive ou en rouge bronzé ; ses sels sont bruns et verts ; ceux des métaux alcalins sont jaunes et solubles dans l'eau. Les solutions de phyllocyanine dans les acides sulfurique ou chlorhydrique sont vertes, violacées ou bleues, suivant le degré de concentration de l'acide. La phyllocyanine est précipitée de ces liquides par une addition d'eau. Les alcalis font virer au jaune vif la couleur de la phyllocyanine, mais on lui rend sa teinte verte en la dissolvant dans l'alcool et ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution.

En étudiant les caractères optiques de la chlorophylle, M. Stokes (1) est arrivé à la considérer comme un mélange de quatre matières colorantes dont deux sont jaune et deux vertes. Les solutions des matières vertes, (mais non celles des matières jaunes), présentent une vive fluorescence rouge. Trois de ces substances sont très-aisément décomposées par les acides ou les sels acides, tels que le bioxalate de potasse. D'après Stokes, la phyllocyanine de Frémy ne serait qu'un produit de la décomposition des matières vertes par les acides ; elle est soluble dans la plupart des acides en donnant des solutions vertes ou bleues. Ses solutions neutres présentent au spectroscope des bandes d'absorption très-nettes. Les propriétés de la phylloxanthine varient suivant son mode de préparation ; lorsque les matières vertes ont été éliminées par l'hydrate d'alumine, la phylloxanthine est formée par l'une des matières jaunes existant dans la plante. Lorsqu'on s'est servi d'acides

(1) Proceedings of the Royal Society XIII, 144.

dans la préparation, cette matière jaune est souillée par les produits de décomposition de la matière verte.

Suivant Filhol (1), toutes les fois que l'on emploie les acides dans la préparation de la chlorophylle, on n'obtient que des produits de décomposition. En opérant avec précaution, on peut isoler quatre substances, parmi lesquelles un composé jaune, soluble dans l'alcool et qui se dédouble, par l'action de l'acide chlorhydrique concentré, en une matière bleue soluble et un précipité jaune. En ajoutant de l'acide oxalique à une solution alcoolique de chlorophylle, il se sépare un produit brun, soluble, en orangé dans les solutions alcalines, et qui, exposé à l'air, devient vert par suite d'une absorption d'oxygène.

Lommel (2), qui a dernièrement publié un mémoire sur les propriétés optiques de la chlorophylle, a avancé que les bandes obscures que présente au spectroscope une solution de chlorophylle dans l'alcool étendu, correspondent en position et en intensité avec les bandes brillantes du spectre de fluorescence de la même solution. Le spectre de la chlorophylle fraîche ou modifiée par l'action de la lumière, a été étudié également par Gerland (3) et par Chautard (4).

Dans certains cas, les arbres morts contiennent une matière colorante verte différente de la chlorophylle. Ce corps est insoluble dans le chloroforme et a été nommé acide *xylochloérique*.

M. Hartmann est parvenu à préparer, à l'aide de la chlorophylle, une couleur d'application ; cette couleur, dûment épaissie et mélangée avec de l'eau de chaux, peut être imprimée et vaporisée à la manière ordinaire. Elle donne des tons peu brillants, mais très-bon teint. On extrait cette couleur de l'herbe, préalablement lavée dans une lessive caustique chaude et très-

(1) Annales de chimie et de physique. [4] XIV Comptes-rendus LVI. 1218 et LXI, 371.

(2) Poggendorf Annalen CXLIII, 568.

(3) Poggendorf Annalen, CXLIII 585.

(4) Comptes-rendus LXXV, 1837 et LXXVI, 570.

étendue, en la maintenant 24 heures dans une solution contenant 73/4 % de soude caustique et neutralisant par l'acide chlorhydrique la solution fortement colorée, on obtient un précipité vert floconneux qu'il ne reste plus qu'à recueillir sur un filtre et laver. Il est alors prêt pour l'usage.

CHAPITRE X

MATIÈRES TANNANTES.

On rencontre en grande abondance dans le règne végétal certains principes doués d'une saveur astringente et possédant la propriété de donner avec les persels de fer une coloration ou un précipité bleu ou vert. Ces substances astringentes ou tannins, ajoutés à une solution de gélatine ou d'albumine, donnent naissance à un précipité formé par la combinaison du principe animal avec le tannin. Ces composés résistent d'une manière remarquable à la putréfaction, et ceux qui sont formés par la gélatine forment la base du cuir. On sait, depuis un temps immémorial, que les peaux et autres membranes animales, lorsqu'on les plonge pendant un certain temps dans la solution d'une de ces matières astringentes, éprouvent un changement qui les rend moins susceptibles de se putréfier et permet de s'en servir pour un grand nombre d'usages domestiques. Le procédé au moyen duquel on opère cette transformation porte le nom de tannage et les corps qui contiennent assez de principes astringents pour pouvoir être employés au tannage ont été appelés *matières tannantes.* Les tannins sont contenus dans différentes parties des végétaux; tantôt dans l'écorce, tantôt dans les fruits, tantôt dans certaines excroissances produites par des insectes.

La préparation des cuirs n'est pas, cependant, le seul usage auquel ces principes ont été employés. La propriété qu'ils possèdent de former avec certains oxydes métalliques des composés colorés, les met au rang des matières tinctoriales les plus importantes ; ils sont employés principalement pour produire des noirs, des gris et des bruns.

Les matières tannantes du commerce contiennent, outre les

tannins particuliers à chacune d'elles, une certaine quantité de matières étrangères, gomme, fibre ligneuse, etc.

Les tannins, c'est-à-dire les corps qui, dans ces produits commerciaux, constituent les véritables principes colorants, peuvent se diviser au deux grandes classes : 1° ceux qui donnent avec les persels de fer un précipité bleu noir ; ce sont les noix de galle, les galles de Chine, le tan, le sumach, le dividivi, les myrobolans, et les gallons du Levant ; 2° ceux qui donnent avec les persels de fer une coloration verte ; ce sont le cachou, le gambier, la gomme kino, et les écorces de sureau, de mélèze et de saule. Stenhouse a montré que la plupart des tannins naturels qui donnent un précipité bleu avec les persels de fer sont des glucosides, tandis que ceux qui donnent un précipité vert ne sont pas des glucosides, à l'exception, peut-être du tannin de l'écorce de saule.

Tous les tannins sont remarquables par la facilité avec laquelle ils absorbent l'oxygène en présence des alcalis, en se convertissant en corps de différentes couleurs, verts, rouges, bruns ou noirs.

Acide tannique ou gallo-tannique (*tannin ordinaire*). — Cet acide, le plus important des tannins de la première classe, a été isolé pour la première fois en 1795 par Prout. Le meilleur procédé pour le préparer à l'état pur est celui de Pelouze, qui consiste à traiter, dans un appareil à déplacement, des noix de galle concassées par de l'éther préalablement saturé d'eau en l'agitant avec ce liquide. La solution éthérée se sépare en deux couches ; la supérieure est de l'éther contenant des matières colorantes, de l'acide gallique et d'autres impuretés ; l'inférieure est une solution aqueuse, très-épaisse, de tannin presque pur. Il suffit d'évaporer avec soin cette solution, soit dans le vide, soit à une basse température, pour obtenir l'acide tannique en une masse jaune pâle, amorphe, spongieuse, inodore et d'une saveur très-astringente. Par ce procédé, 100 parties de noix de galle fournissent environ 60 parties de tannin. Au lieu d'éther

aqueux, on emploie fréquemment de l'éther sec additionné de 5 °/o d'alcool.

Préparé par ces méthodes, le tannin est presque insoluble dans l'éther, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'eau. Il est précipité de sa solution aqueuse par la plupart des acides forts et par différents sels, tels que le sel marin, le sel ammoniac et l'acétate de potasse. Lorsqu'on le traite, à l'ébullition, par l'eau de baryte, on obtient du gallate et du glucate de barium. A froid, un excès d'eau de chaux ou de baryte colore rapidement le tannin en vert, puis en bleu, en rouge, et finalement en jaune brun. Le tannin donne un précipité blanc avec l'émétique ou les sels de plomb et un précipité noir bleu caractéristique avec les persels de fer, mais il ne précipite pas les sels de protoxyde de fer. Il donne aussi des précipités avec la gélatine et les alcoloïdes végétaux. Lorsqu'on le traite par l'acide chromique, l'acide tannique se décompose avec dégagement d'acide carbonique. Avec le bichromate de potasse, au contraire, il donne un précipité jaune brun, qui vire rapidement au noir. Il commence à se décomposer vers 205°; il se dégage alors de l'acide carbonique, il se produit un sublimé d'acide pyrogallique et il reste dans la cornue un composé noir appelé acide métagallique. Suivant Strecker, cette décomposition peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Tannin.}}{C_{27}H_{22}O_{17}} = 3\underset{\text{Acide pyrogallique.}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Acide métagallique.}}{C_6H_4O_2} + 3CO_2.$$

Comme le tannin, préparé par les procédés que nous venons de décrire, donne de l'acide gallique et du glucose lorsqu'on le traite par les acides étendus bouillants, on l'a longtemps considéré comme un glucoside de l'acide gallique; cependant la quantité de glucose obtenue avec différents échantillons de tannin est très-variable. Les récentes recherches de Schiff (1) ont jeté une vive lumière sur cette question. En chauffant pendant plusieurs

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, CLXX, 43 et CLXXV, 165.

heures, avec de l'oxychlorure de phosphore, de l'acide gallique cristallisé, ce chimiste est parvenu à obtenir une substance présentant toutes les propriétés physiques et chimiques du tannin ordinaire, mais s'en distinguant par ce fait qu'elle est entièrement *exempte de glucose*. Lorsqu'on la fait bouillir avec les acides étendus, elle se convertit en acide gallique pur, que l'on peut de nouveau transformer en tannin. En étudiant d'autre part les dérivés acétyliques du tannin, M. Schiff est arrivé à cette conclusion que ce corps est un anhydride éthéré de l'acide digallique, et qu'il a pour formule $C_{14}H_{10}O_9$, celle qui lui avait été originairement assignée par Mulder. L'acide gallique se convertit encore presque entièrement en tannin en chauffant avec de l'acide arsénique la solution concentrée.

Bien que le glucose se rencontre presque invariablement dans le tannin naturel, il ne semble pas y exister à l'état libre; c'est-à-dire que le tannin ordinaire n'est pas un simple mélange mécanique de tannin pur et de glucose. Schiff propose de conserver au produit naturel contenant du glucose le nom de tannin et de désigner sous le nom d'acide digallique le composé pur exempt de glucose.

En présence des alcalis, le tannin absorbe l'oxygène de l'air et se convertit en une matière rouge nommée acide *tannoxylique* ou *rufitannique*. Cet acide, qui a pour formule $C_7H_6O_6$, peut-être préparé de la manière suivante : on sature à froid d'acide tannique une solution moyennement concentrée de potasse ; la solution se colore bientôt en rouge ; on l'abandonne à elle-même pendant quelques jours, jusqu'à ce qu'elle soit devenue rouge foncé et presque opaque. On la traite alors par l'acétate de plomb; il en résulte un précipité rouge-brique, que l'on traite, à chaud, par l'acide acétique, pour dissoudre le tannate de plomb provenant de l'acide tannique non décomposé. Il reste un précipité rouge de tannoxylate de plomb; on le décompose en le chauffant avec de l'alcool et de l'acide de sulfurique, on obtient ainsi une solution rouge d'acide tannoxylique, qui, par évaporation, abandonne cet acide sous l'aspect d'une matière amorphe rouge-brun.

Acide gallique. — Cet acide, découvert par Schéele, existe tout formé dans quelques matières tannantes telles que les noix de galle, le sumac, les gallons du Levant, le dividivi, le thé, etc. On le prépare ordinairement à l'aide de l'acide tannique des noix de galle. Deux procédés sont en usage.

Le premier consiste à mélanger avec de l'eau les noix de galle réduites en poudre grossière et à abandonner ce mélange, pendant plusieurs semaines, dans un endroit sombre, à une température de 20 à 25°. Il se produit une fermentation ; la surface du liquide se couvre de moisissures vertes et, quand la fermentation est terminée, tout l'acide tannique se trouve converti en acide gallique, mélangé cependant d'une petite quantité d'acide ellagique.

Le second procédé, beaucoup plus rapide, est basé sur la conversion du tannin en acide gallique par les acides forts. On traite, par l'acide sulfurique concentré, une forte décoction de noix de galle; il se précipite une masse pâteuse que l'on recueille, que l'on lave à l'acide étendu et que l'on exprime ensuite. On la fait bouillir alors pendant quelques minutes avec 7 ou 8 fois son poids d'acide sulfurique étendu (une partie d'acide pour 10 parties d'eau) et on laisse refroidir; l'acide gallique cristallise à l'état impur. On peut le purifier par une nouvelle cristallisation, ou mieux en le transformant en gallate de plomb, que l'on lave et décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb qui se forme entraîne mécaniquement les matières colorantes étrangères, tandis que l'acide gallique reste en solution et se dépose, par évaporation, à l'état pur.

L'acide gallique, $C_7H_6O_5$, se présente sous la forme d'aiguilles blanches soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, mais se dissolvant aisément dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il est inodore, mais présente une saveur astringente légèrement acide. Il ne donne pas de précipité avec les sels de protoxyde de fer; mais précipite en bleu-violet foncé les sels ferriques.

L'auteur de cet ouvrage a observé, il y a quelques années,

que lorsque l'on conserve ce précipité pendant plusieurs jours dans le liquide d'où il s'est formé, il se dissout de nouveau. Ce résultat est dû à une réduction du peroxyde de fer par l'acide gallique. Contrairement au tannin, l'acide gallique ne donne pas de précipité avec la gélatine ou l'albumine, ce qui est un fait très-important, comme on le verra quand nous traiterons des applications du tannin à la teinture et au tannage.

Avec l'eau de chaux et l'eau de baryte, l'acide gallique donne un précipité caractéristique blanc d'abord, mais qui, au contact de l'air, devient vert puis rouge-brun. L'affinité de cet acide pour l'oxygène, en présence des alcalis, est beaucoup plus grande que celle du tannin, ainsi que l'a montré Chevreul en 1820, dans ses recherches sur l'oxydation des matières colorantes au contact des alcalis. Chevreul proposa à cette époque de se servir du tannin ou de l'acide gallique pour doser l'oxygène dans les mélanges gazeux. En 1838, Liebig appela de nouveau l'attention sur cette propriété de l'acide gallique et proposa de se servir, dans l'analyse des gaz, de cet acide, ou mieux encore de l'acide pyrogallique. Le procédé n'est pas cependant parfaitement exact, car, en 1863, l'auteur de cet ouvrage a montré qu'une petite portion de l'oxygène se convertit en oxyde de carbone, dans une proportion qui s'élève à 3 ou 4 % du volume d'oxygène absorbé, quand le gaz sur lequel on opère est de l'oxygène pur. Quand on opère sur de l'air, il ne se produit que 2 $^1/_2$ % d'oxyde de carbone.

L'acide gallique réduit à l'état métallique les sels d'or et d'argent. C'est un acide tribasique qui chasse l'acide carbonique de ses combinaisons et forme trois séries de sels contenant un, deux ou trois équivalents de base. Le permanganate de potasse décompose l'acide gallique en acide carbonique et en eau. Morin a basé sur cette réaction un procédé volumétrique de dosage de l'acide gallique.

Lorsqu'on chauffe avec de l'acide sulfurique concentré de l'acide gallique, ou de l'acide digallique pur, ils perdent les éléments de l'eau et se convertissent en un composé rouge,

l'acide rufigallique $C_{14}H_8O_8$. En ajoutant de l'eau au mélange, l'acide se dépose sous forme d'un précipité rouge cristallin. Ce précipité est peu soluble dans l'eau, mais se dissout en violet dans les liqueurs alcalines. Il communique au calicot mordancé les mêmes teintes que l'alizarine, mais avec des tons plus sombres.

Exposé à une température de 100°, l'acide gallique perd deux équivalents d'eau, et lorsqu'on le chauffe à 210°, il se dédouble en acide carbonique et en un beau composé cristallin blanc, appelé acide pyrogallique ou pyrogallol. Ce dédoublement est représenté par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C_7H_6O_5} = \underset{\text{Acide pyrogallique.}}{C_6H_6O_3} + CO_2$$

A une température plus élevée, il se forme également de l'acide méta-gallique.

L'acide gallique a été préparé synthétiquement en traitant l'acide bi-iodosalicylique par une solution chaude concentrée d'hydrate de potasse. La réaction est la suivante :

$$\underset{\text{Acide iodosalicylique.}}{C_7H_4I_2O_3} + 2KHO = \underset{\text{Acide gallique.}}{C_7H_6O_5} + 2KI$$

Acide pyrogallique. — Ce composé a pris, dans ces dernières années, une grande importance, en raison de l'usage que l'on en a fait comme agent réducteur dans la photographie et aussi en raison de ses applications à la réduction des sels métalliques employés comme teintures pour les cheveux. Cet acide a été observé pour la première fois par Schéele sous la forme d'un sublimé obtenu en chauffant l'acide gallique; il l'avait pris, toutefois, pour de l'acide gallique et c'est Berzélius et Pelouze qui ont déterminé sa composition.

Pelouze a publié en 1843 le procédé suivant pour préparer industriellement l'acide pyrogallique : On épuise par l'eau des noix de galle réduites en poudre et on évapore le liquide à siccité; on pulvérise l'extrait ainsi obtenu et on le place dans

un vase en fer mince à fond plat, sur l'ouverture duquel est collée une feuille de papier à filtre percée de trous; on recouvre le tout d'un cône en carton. On chauffe d'abord très-doucement, puis on élève graduellement la température, jusqu'à ce qu'il commence à s'échapper des vapeurs blanches par le sommet du cône. Aussitôt que ces vapeurs cessent de se dégager, on enlève le cône et on trouve sa surface intérieure, ainsi que la partie supérieure du papier à filtre garnies d'aiguilles d'acide pyrogallique. Quand l'opération est bien conduite, les noix de galle rendent 10 °/₀ d'acide.

Liebig a proposé aussi un bon procédé, qui consiste à chauffer dans une cornue de verre un mélange d'acide gallique cristallisé et de pierre ponce, en ayant soin de faire passer dans l'appareil, pendant toute la durée de l'opération, un courant de gaz acide carbonique. On obtient ainsi, pour 100 parties d'acide gallique, de 30 à 33 parties d'acide pyrogallique.

L'acide pyrogallique est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais se dissout moins aisément dans l'éther. Il colore en bleu indigo les proto-sels de fer et en rouge les persels du même métal, mais sans produire de précipité. Il réduit à l'état métallique les sels d'or, d'argent, de mercure et de platine, et c'est cette propriété qui le rend si utile en photographie.

Il donne avec l'eau de chaux une belle coloration violette très-caractéristique, mais qui passe bientôt au brun foncé.

A l'état sec, il ne s'altère pas à l'air; en solution, au contraire, il devient brun. Cette oxydation est très-rapide en présence des alcalis, de telle sorte qu'on peut le substituer avec avantage à l'acide gallique dans l'analyse des mélanges gazeux. En évaporant une solution alcaline de cet acide, on obtient un résidu noir gommeux contenant du carbonate et de l'acétate du métal alcalin.

L'acide azotique convertit en acide oxalique l'acide pyrogallique; en solution aqueuse, ce dernier se colore en brun sous l'influence de la moindre trace d'acide nitreux; par suite, l'acide pyrogallique peut être employé comme réactif de l'acide nitreux.

L'acide pyrogallique est complétement oxydé par le permanganate de potasse, de sorte qu'on peut le doser au moyen d'une solution titrée de ce sel.

Il fond à 115° et bout à 210°; à 250° il noircit, dégage de l'eau et laisse un abondant résidu d'acide métagallique :

$$\underset{\text{Acide pyrogallique.}}{C_6H_6O_3} = \underset{\text{Acide métagallique.}}{C_6H_4O_2} + H_2O$$

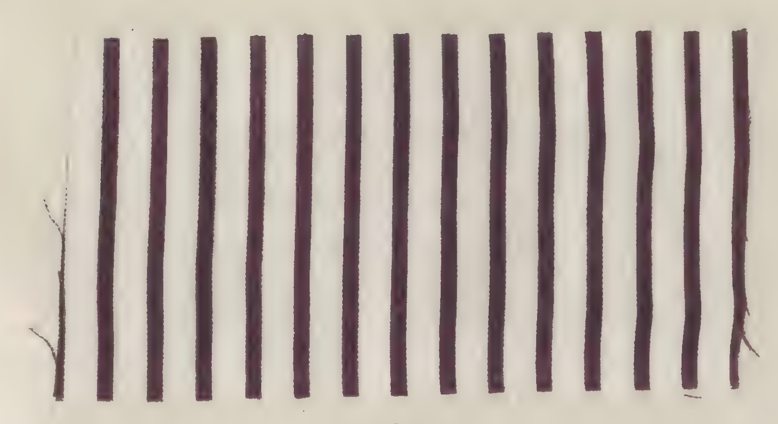
Galléine. — La galléine est une matière colorante rouge découverte par Baeyer (1), et dont les propriétés se rapprochent beaucoup de celles de l'hématéine. On prépare cette matière colorante en chauffant, pendant quelques heures, à 200°, un mélange d'acide pyrogallique et d'anhydride phtalique. Aussitôt que la réaction est terminée, ce que l'on reconnaît à la consistance pâteuse que prend le mélange, on le laisse refroidir, on le dissout dans l'alcool bouillant, on filtre et on verse la liqueur filtrée dans une grande quantité d'eau. Il se produit un précipité brun de galléine presque pure; on peut le faire cristalliser en le dissolvant à chaud dans l'alcool étendu et laissant refroidir la solution. Les cristaux sont bruns par transparence et bleus par réflexion. Quand on laisse évaporer spontanément leurs solutions, le résidu présente un reflet métallique jaune verdâtre. La galléine, $C_{20}H_{12}O_7$ est presque insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau chaude, elle colore cependant cette dernière en rouge. Elle se dissout aisément dans l'alcool et dans les liqueurs alcalines qu'elle colore en bleu ou en violet.

Traitée par les agents réducteurs, tels que le zinc et l'acide sulfurique, la galléine se convertit en un composé incolore, la *galline*, $C_{20}H_{18}O_7$, de même que l'hématéine se transforme en hématoxyline. Pour préparer la galléine, il faut faire bouillir la galléine avec une grande quantité d'eau et un peu d'acide sulfurique et de zinc, jusqu'à ce que le liquide devienne jaune. Par

(1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV, 457, 555 et 663.

refroidissement, il se sépare des gouttes huileuses, qui se transforment bientôt en une masse cristalline de galléine impure. Le meilleur moyen de la séparer de la galléine non décomposée consiste à la faire cristalliser dans une solution chaude d'acide pyrogallique. Il se produit des prismes brillants, presque incolores au moment de leur formation, mais qui, exposés à l'air, prennent peu à peu une couleur rouge, surtout en présence de vapeurs ammoniacales.

Les teintes que donne la galléine avec le calicot mordancé à à l'alumine ou au fer sont plus bleues que celles produites à l'aide du campêche; elles sont en outre plus belles et plus solides et ressemblent à celles que donne le barwood. Avec un mordant de plomb, la galléine produit un beau bleu-violet qui résiste extrêmement bien à l'action du savon. La galline donne des couleurs analogues. L'échantillon suivant, dû à l'obligeance, de M. H. Kœchlin, montre l'effet obtenu avec la galléine, fixée au moyen de l'alumine et de l'oxyde d'étain.



GALLÉINE.

Cœruléine. — Ce composé se produit lorsqu'on chauffe la galléine à 200° avec vingt fois son poids d'acide sulfurique concentré; on voit alors la solution passer du rouge au brun-ver-

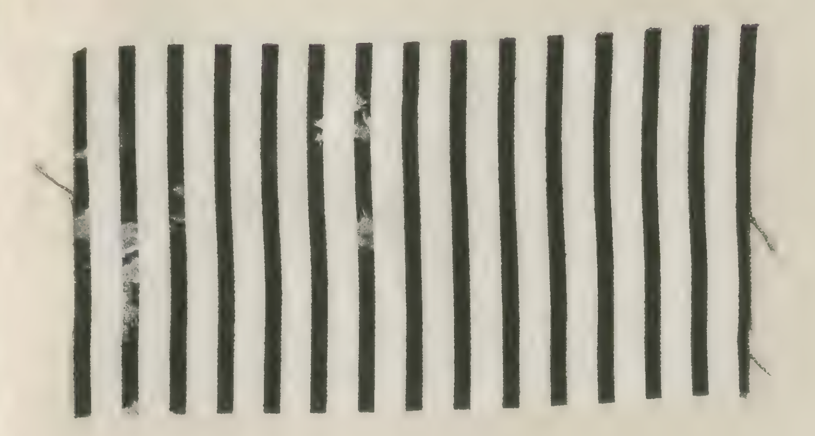
dâtre. On reconnaît que la réaction est terminée quand une petite portion de liquide, chauffée avec de l'eau, donne des flocons noirs en même temps que la solution se décolore complètement. On verse alors le produit dans une grande quantité d'eau et on lave parfaitement à l'eau chaude le précipité volumineux noirâtre ainsi obtenu. Ce précipité est de la cœruléine pure, il a pour formule $C_{20}H_{10}O_7$ et sa formation peut être représentée par l'équation suivante.

$$\underset{\text{Galléine.}}{C_{20}H_{12}O_7} = \underset{\text{Cœruléine.}}{C_{20}H_{10}O_7} + H_2$$

Lorsqu'elle est sèche, la cœruléine se présente sous la forme d'une masse d'un noir bleuâtre, très-peu soluble dans l'eau, l'alcool, ou l'éther; elle se dissout aisément cependant dans l'aniline bouillante et la colore en beau bleu; cette solution, étendue d'alcool et légèrement acidifiée par l'acide acétique, teint la laine en bleu d'indigo. La cœruléine se dissout dans les liqueurs alcalines avec une magnifique coloration verte, qui ne s'altère pas au contact de l'air. Cette solution forme des laques avec les terres; elle teint en beau vert le calicot mordancé à l'alumine et en brun le coton mordancé au fer. Ces teintes résistent extrêmement bien au savon et égalent en solidité celles de la garance.

Traitée par les agents réducteurs, la cœruléine se comporte comme la galléine, elle donne naissance à une substance incolore, la *cœruline*, qui se dissout dans l'éther en produisant un liquide jaune à phosphorescence verte. On obtient aisément ce produit de réduction en traitant par le zinc en poudre une solution ammoniacale de cœruléine.

La cœruléine ressemble au lo-kao par ce fait qu'elle donne avec l'alumine une laque verte et qu'elle est réduite par l'ammoniaque et le zinc en poudre. Cependant, en raison de la différence des produits de réduction, il est très-peu probable que ces deux matières colorantes soient indentiques. L'échantillon suivant, dû à l'obligeance de M. Koéchlin, montre l'effet obtenu avec la cœruléine, fixée à l'alumine.



CŒRULÉINE.

La galléine et la cœruléine sont préparées aujourd'hui industriellement par MM. Durant et Huguenin, de Bale.

Acide ellagique. — Cet acide a été découvert en 1815 par Chevreul, qui lui a assigné pour formule $C_{14}H_6O_8, 2H_2O$. D'après Schiff, cependant, lorsque ce corps est desséché à 110°, il a pour formule $C_{14}H_8O_9$. Il se dépose sous forme de poudre grise, lorsqu'on expose à l'air une solution de noix de Galle. Pour l'obtenir à l'état pur, on lave complètement cette poudre avec de l'eau pour enlever l'acide gallique, etc., puis on la dissout dans la potasse et on précipite la solution par un acide. On recueille enfin le précipité, on le lave et on le dessèche.

L'acide ellagique se produit encore, en même temps que d'autres composés, lorsqu'on chauffe de l'acide gallique avec de l'acide arsénique sec.

Cet acide est quelquefois appelé *acide bézoardique*, parce qu'on le rencontre dans certains bézoards, c'est-à-dire dans les calculs intestinaux de certains herbivores se nourrissant de plantes astringentes.

L'acide ellagique est une poudre cristalline jaune pâle, formée par de très-petits prismes transparents insolubles dans

l'eau, mais solubles dans l'alcool. Il communique à une solution neutre de perclorure de fer une teinte d'abord verdâtre, mais qui bientôt passe au noir bleu. L'acide ellagique se dissout sans décomposition dans l'acide sulfurique ; l'acide azotique, au contraire, le convertit en acide oxalique. Chauffé à 100°, il perd une molécule d'eau, et, à une température plus élevée, il se décompose, sans fusion préalable, et laisse une masse charbonneuse couverte de cristaux.

Noix de galle. — Les noix de galle constituent la plus importante de toutes les matières tannantes, ces noix sont produites par les femelles d'un insecte, le *Cynips folii quercus*, qui perce les bourgeons des jeunes branches du *Quercus infectoria*, arbres croissant particulièrement dans l'Orient. Une fois que l'œuf de l'insecte est déposé dans le bourgeon, celui-ci cesse de croître momentanément, mais se gonfle jusqu'à la grosseur d'une noisette présentant une teinte verte, rouge ou rose. Ces œufs éclosent bientôt ; l'insecte subit toutes ses métamorphoses jusqu'à ce qu'il soit arrivé a l'état d'insecte parfait et alors, si on le lui permet, (ce qui n'est dans l'intêret ni du producteur ni du consommateur) il perce l'excroissance et s'échappe. Les noix de galle de bonne qualité ne doivent pas présenter d'ouverture, elles doivent être d'une teinte vert-bleuâtre et présente une surface rugueuse. Lorsque l'insecte est sorti, elles sont jaunes et rarement de bonne qualité, parce qu'une grande partie de l'acide tannique a disparu. Dans le commerce, les noix de galle portent les noms des ports d'où elles sont expédiées. C'est ainsi que l'on a les galles d'Alep, qui sont les plus estimées, puis celles de Morée, de Smyrne, etc.

Les noix de galle sont employées dans un certain nombre d'industries. Les meilleures qualités servent à la préparation des acides tannique, gallique et pyrogallique et à la teinture de la soie. Les noix de galle blanches sont employées pour teindre en noir le maroquin et autres espèces de cuir analogues.

En moyenne la composition des noix de galle est la suivante :

Acide tannique	65,0
— gallique	2,0
— ellagique	2,0
Chlorophylle et huile volatile	0,7
Matière extractive brune	2,5
Gomme	2,5
Amidon	2,0
Ligneux	10,5
Sucre albumine, etc., et cendre	1,3
Eau	11,5
	100,0

Une décoction de noix de galle donne les réactions suivantes :

Sels de cuivre, de chrome et d'or	Précipité	brun
Sels de bismuth et de mercure.	—	orangé.
— de plomb et d'antimoine.	—	blanc.
— d'argent, d'étain, de cobalt et de cérium	—	jaune sale.
Sels de titane	—	rouge sang.
— d'urane	—	rouge ou chocolat.
— de platine	—	vert foncé.
— d'osmiun	—	violet bleuâtre.

Les noix de galle ne communiquent au fibres animales qu'une teinte vert-jaunâtre, mais avec un mordant de fer, elles produisent des tons variant du gris au noir bleuâtre, suivant la proportion de mordant employé. On se sert encore des noix de galle, conjointement avec l'alumine, comme mordants pour différentes matières colorantes, et les teintes obtenues sont très-différentes, suivant l'ordre dans lequel ces deux mordants ont été appliqués. En appliquant d'abord l'alumine et passant ensuite le tissu au bain de noix de galle, on fixe beaucoup plus de couleur que par le procédé inverse.

Les noix de galle sont la seule source utilisable d'acide tannique et de ses dérivés.

On vend aussi une qualité inférieure de noix de galle, que l'on trouve sur le *quercus rubur*, arbre originaire de la Hongrie, de la Styrie, de la Croatie et du Piémont : c'est une excroissance particulière, également due à la piqûre du *Cynips*, mais sur les glands. Ces noix sont appelées *Knopperns* et servent à tanner le cuir. On les emploie aussi en Allemagne, dans l'impression des calicots, pour produire des marrons, des gris et des noirs.

Galles de Chine ou Galles du Japon. — Ces galles sont à peu près de la grosseur d'une noisette et de forme très-irrégulière, elles présentent des proéminences de formes très-diverses. Elles se forment sur les pétioles et les branches d'une espèce de sumac, le *Rhus semialata*, originaire du Nord des Indes, de la Chine et du Japon. Elles sont très-riches en tannin et ce dernier semble être le même que celui qui se trouve dans les galles d'Alep; puisque sa décomposition produit de l'acide gallique et de l'acide pyrogallique.

Gallons. — *Gallons* est le nom commercial des grandes capsules du gland du *Quercus œgylops*, que l'on embarque en grandes quantités à Smyrne pour Trieste et pour l'Angleterre. Les gallons sont employés pour le tannage, parcequ'ils sont plus riches en tannin que l'écorce de chêne. On s'en sert quelquefois pour falsifier la garancine à laquelle il donne plus d'aptitude à produire des violets.

Sumac. — Ainsi que l'ont démontré les recherches de Stenhouse, le *sumac* est, après les galles de Chine, la seule matière tannante qui renferme le même tannin que les noix de galle ordinaires. Le sumac contient cependant une plus grande quantité d'acide gallique et aussi un principe jaune soluble.

Le sumac se présente dans le commerce sous la forme d'une poudre grossière, obtenue en broyant entre des meules les feuilles de différentes variétés de *Terébinthacées*. L'espèce le plus cultivée est le *Rhus coriaria,* originaire d'Asie, mais dont

la culture s'est étendue aujourd'hui en Sicile, en France, en Espagne et en Portugal. Cet arbrisseau atteint une hauteur d'environ 5 mètres dans les sols les plus arides; on coupe chaque année ses branches au niveau du sol.

Il y a de grandes différences entre les quantités de tannin contenues dans les diverses variétés de sumac que l'on rencontre dans le commerce, mais il n'est pas douteux que le meilleur sumac ne soit celui qui provient du *Rhus coriaria*, tandis que la dernière qualité est celle qui vient du Sud de la France et qui est produite par le *Coriaria myrtifolia*. En Angleterre, les différentes espèces de sumac sont distinguées par les noms des pays d'où elles proviennent.

La décoction de sumac présente une teinte jaune verdâtre et une odeur particulière, sa réaction est distinctement acide, elle devient trouble en refroidissant et donne les réactions suivantes :

Gélatine.	Abondant précipité blanc.
Alcalis.	Précipité blanc, qui prend une teinte verte ou rougeâtre en présence d'un excès d'alcali.
Eau de chaux, de baryte ou de strontiane.	Précipité blanc, passant au vert ou au rouge, au contact de l'air.
Acides.	Trouble plus ou moins considérable.
Alun.	Abondant précipité jaune pâle.
Acétate de plomb. .	Précipité floconneux jaune serin.
Acétate de cuivre. .	Précipité floconneux brun jaunâtre.
Persufalte de fer. .	Coloration bleue tirant légèrement sur le vert et précipité bleu abondant.
Protochlorure d'étain.	Abondant précipité blanc jaunâtre.
Teinture d'iode . .	Réaction remarquable, consistant dans la production d'une teinte rose, qui disparaît bientôt.

Chlore. . . . . Semble agir d'une façon analogue, mais la coloration rose est plus faible et encore plus fugitive que celle produite par l'iode.

En conséquence de l'état pulvérulent dans lequel le sumac est livré au commerce, la matière tannante qu'il contient se trouve aisément altérée par le contact de l'air, surtout en présence de l'humidité ; l'acide gallotannique se convertit peu à peu en acide gallique et en glucose. L'acide gallotannique se combine avec la gélatine, l'albumine ou les matières animales que contiennent les cuirs et donne naissance à un composé insoluble qui remplit les pores du tissu animal et contribue ainsi, non-seulement à prévenir sa putréfaction, mais encore à le rendre imperméable à l'eau. L'acide gallique, au contraire, ne se combinant pas avec les matières animales, ne joue aucun rôle dans le tannage des cuirs. On voit donc aisément que l'exposition à l'air ou à l'humidité doit rapidement déteriorer le sumac et le rendre impropre, au tannage ; mais même lorsqu'on le tient à l'abri de l'humidité, la même altération se produit lentement en raison de la présence d'un ferment, de sorte que plus un échantillon est vieux moins il a de valeur.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, l'acide gallique réduit les sels de peroxyde de fer à l'état de sels de protoxyde ; en même temps la coloration disparaît, de sorte que la présence de cet acide dans le sumac nuit au but que se proposent les teinturiers en noir sur soie, en se servant de sumac et de gélatine pour donner du poids à la soie. Pour cet usage, l'acide tannique est donc le seul élément utile du sumac et il est très-important de pouvoir déterminer avec exactitude combien un échantillon donné de cette matière contient de tannin. Bien que le sumac soit d'un prix trop élevé pour être employé dans le tannage courant, on s'en sert cependant pour préparer les peaux que l'on veut teindre en tons clairs. On l'emploie aussi en grande quantité pour teindre la soie en noir et pour lui donner du poids ; cependant la teinte ainsi obtenue est inférieure à celle

que produit la noix de galle. Le sumac sert aussi à produire des gris sur soie.

Le sumac, c'est-à-dire l'acide tannique qu'il contient, est employé comme mordant pour fixer sur le coton et la toile certaines couleurs qui autrement ne prendraient pas ; on ajoute encore à cette action du tannin en passant les pièces dans un bain de protochlorure d'étain, après le traitement au sumac. Ainsi on se sert beaucoup en Yorkshire de sumac, soit seul, soit mélangé de sels d'étain, pour mordancer la chaîne coton des tissus mixtes, fabriqués en si grande abondance dans cette partie de l'Angleterre ; de cette façon le coton prend la même teinte que la trame en laine, soit avec les matières colorantes végétales, soit avec les couleurs d'aniline.

Le sumac sert encore à fabriquer des indiennes genre garancine à bon marché ; la matière tannante contribue alors à fixer le principe colorant des bois de teinture et augmente l'intensité des violets et des pourpres. Les imprimeurs sur indiennes emploient également l'extrait ou la décoction de sumac pour produire un jaune vif avec les sels d'étain. Le sumac peut aussi, sans mordant, teindre en jaune la soie et la laine. On peut conclure de là qu'il contient une matière colorante jaune, mais ce principe n'a pas encore été isolé.

La décoction de sumac doit être employée aussitôt après sa préparation, parce qu'elle contient un ferment appelé pectase, qui, à la température ordinaire, décompose rapidement l'acide gallotannique ; à 65° la décomposition est beaucoup plus rapide. Pour la même raison, l'extrait s'altère rapidement et devient visqueux, en même temps qu'il donne naissance à un précipité jaune brunâtre. L'auteur a observé il y a quelques années, qu'une addition de 1 % d'acide phénique à une décoction de sumac empêche pour un temps assez long sa décomposition, et comme le phénol est un corps neutre, il n'exerce aucune autre action sur l'extrait, non plus que sur les matières colorantes avec lesquelles il se trouve en contact.

Bablah. — Le *Bablah* (1), *Baboot*, ou *Neb-neb*, est le fruit de différentes espèces d'*Acacia*. Les principales variétés sont le bablah des Indes Orientales, produit par l'*Acacia bambolah*, et le bablah du Sénégal et d'Egypte, produit par l'*Acacia nilotica*. Le péricarpe de ces fruits contient un suc astringent brun foncé. L'extrait aqueux, contient, d'après Chevreul, des acides gallique et tannique, une matière colorante rouge, un principe azoté, et différentes autres substances qui n'ont pas encore été étudiées. Les bablah des Indes Orientales cède à l'eau bouillante 49 °/₀ de matières solubles, et le bablah du Sénégal 57 °/₀; néanmoins, d'après Guibourt, le bablah des Indes Orientales est plus riche en acides tannique et gallique, et par conséquent de meilleure qualité. Le bablah est employé par les imprimeurs sur indiennes, combiné avec les mordants de fer et d'alumine, pour produire différentes nuances de chamois. La teinte obtenue avec les graines est différente de celle que donnent les enveloppes. Les graines contiennent, dit-on, une matière colorante rouge et sont employées, en Egypte et dans les Indes, pour teindre le maroquin.

Ecorce de châtaignier. — L'extrait de cette écorce a été longtemps en usage en Italie et dans le sud de la France et est encore employé à Lyon pour produire sur soie des noirs bon marché et bon teint. L'extrait solide est importé en Angleterre pour la teinture en noir du coton et de la soie.

Dividivi. — Le *Dividivi* est le fruit du *Cœsalpinia coriaria*, végétal originaire des régions tropicales de l'Amérique du Sud. Tel qu'on l'importe en Europe, il a la forme de rouleaux brun foncé contenant quelques graines plates. Il renferme une forte proportion de tannin, en même temps que de l'acide gallique tout formé.

Myrobolans. — Les *myrobolans* sont les noix desséchées du *Terminalia chebula*. On les importe principalement de Calcutta

---

(1) Watt's Dictionary of Chemistry I, 480.

et on les emploie en grande quantité dans les tanneries et pour teindre la laine en noir.

Ecorce de chêne. — L'écorce de chêne contient un glucoside nommé *acide quercitannique,* dont la composition n'a pas encore été déterminée. Ce corps donne avec les persels de fer les mêmes réactions que l'acide gallotannique, mais il ne se convertit pas en acide gallique et ne donne pas d'acide pyrogallique par la distillation.

Spruce bark. — M. J. Norton a proposé l'emploi de l'extrait de cet écorce, *Abies canadensis,* comme succédané du sumac pour la fixation des couleurs dérivées du goudron. Elle est employée aussi pour obtenir un tannage rapide.

Brou de noix.—On a longtemps employé et on emploie encore, sous ce nom, aux Gobelins, une décoction des enveloppes vertes des noix, pour obtenir, sans mordant, des bruns rougeâtres très-bon teint. On s'en sert aussi pour foncer certaines couleurs. On prépare le brou de noix en plaçant dans un tonneau rempli d'eau des noix très-mûres; au bout de quelque temps le liquide peut servir à la teinture.

M. Phipson (1), a extrait de la coque verte des noix une matière jaune, cristallisant en octaèdres et à laquelle il a donné le nom de *régianine.* Ce corps s'oxyde rapidement et se transforme en un acide appelé *acide regianique.* M. Phipson a isolé également un principe analogue au tannin qu'il a désigné sous le nom de *nucitannin.* Sous l'influence des acides minéraux, ce composé se dédouble en glucose, en acide ellagique et en une nouvelle combinaison, *l'acide rhotique.*

Hennis. — Avant de quitter cette classe de matières tannantes, il en est une qui mérite d'être signalée, parce qu'elle était employée dans les temps les plus reculés, en Egypte, en Arabie, et dans l'Orient, pour la teinture de la laine, du crin, des cuirs, etc. Cette matière est préparée avec les feuilles du

---

(1) Comptes-Rendus LXXIX, 1872.

Lawsonia inermis, qui semble être le *hennis* des Egyptiens. On mélange les feuilles avec de l'eau, de façon à former une pâte d'un brun orangé. Cette pâte est aussi employée en Asie par les femmes pour teindre leurs ongles des mains et des pieds, ainsi que leurs cheveux et leur oreilles.

Cachou, Cutch, ou *Terre du Japon, Gambir* et *Kino.* — Le *cachou* et le *gambir* sont les plus importantes des matières tannantes qui donnent une coloration verte avec les persels de fer. Ces produits sont très-employés, dans la teinture des étoffes de coton bon marché, pour produire une foule de nuances depuis le marron clair jusqu'au brun foncé. Dans l'impression du calicot, on s'en sert principalement pour obtenir des bruns. Dans la teinture de la soie, on les emploie pour donner du poids à cette matière. Dans le tannage enfin, ils servent à préparer des cuirs de basse qualité ; ces cuirs se distinguent aisément de ceux produits avec les matières tannantes de la première catégorie, car, lorsqu'on s'en sert pour faire des souliers, ils communiquent aux bas un ton jaune orangé caractéristique.

Pendant longtemps, on n'a pas été fixé sur le genre de plantes qui fournissaient le cachou, le gambir et le kino, ces trois produits si analogues entre eux par leurs propriétés. Le problème a été résolu, il y a quelques années, par M. Guibourt. Ce savant a trouvé que le *cachou* vrai (catechu, cutch ou terre du Japon), celui qui depuis un temps immémorial était employé en Orient dans la médecine, la teinture et le tannage, est fourni, partie par les portions les plus tendres du bois de l'*Acacia catechu* (Légumineuses) et par les cosses de ce végétal, partie par le bétel ou noix d'arec, fruit du Palmier Aréquier, ou *Areca catechu*. Ces noix sont environ de la grosseur d'une muscade dont elles ont à peu près l'aspect, les Orientaux ont l'habitude de les mâcher. Dans ce but on les broie et on les mélange avec des feuilles de bétel et du chunam ou chaux de coquilles. Pour préparer le cachou, on traite par l'eau bouillante le bois ou les noix, on évapore le liquide jusqu'à consistance sirupeuse et on l'étend sur des feuilles ou bien sur le sol, où il se solidifie par refroidissement.

Le *Gambir* s'extrait des feuilles de l'*Uncaria gambir*, arbrisseau très-répandu dans l'Inde et les îles de Malacca. Ce végétal appartient à la famille des *Rubiacées* et à la même tribu que le *Cinchona*.

Le *Kino*, improprement nommé dans le commerce *Gomme kino*, est fourni par différentes plantes de l'Inde et particulièrement par le *Butea frondosa* (Légumineuses) et le *Pterocarpus marsupium*. On l'emploie dans les Indes pour teindre le coton et aussi comme médecine; mais, comme il n'est pas employé par les teinturiers Européens, il n'est pas nécessaire de le décrire plus longuement.

On trouve dans le commerce un certain nombre de variétés de cachou; mais nous ne parlerons que des trois variétés dont se servent principalement les teinturiers et les indienneurs.

La meilleure qualité est le *cachou de Bombay*, produit par l'*Areca catechu;* il se présente sous forme de masses compactes, irrégulières, d'un brun foncé, pesant de 40 à 45 kilog. et recouvertes de feuilles. Ce cachou est opaque, sa cassure est plane, brillante, légèrement onctueuse. Il est presque entièrement soluble dans l'eau bouillante et donne une décoction brune, très-riche en tannin. Cette décoction est abondamment précipitée par la gélatine et par l'acide sulfurique.

Le *Cachou du Bengale*, est produit par l'*Acacia catechu*. Il est moins dense que la première variété et présente une couleur brun pâle, avec un reflet jaunâtre. Il est opaque et brillant seulement sur les surfaces de fracture ; il est traversé par des filets brun foncé brillants. Lorsqu'on le traite par l'eau froide, il laisse un résidu abondant, mais il se dissout presque entièrement dans l'eau bouillante ; la décoction contient moins de tannin, mais plus de catéchine que celle du cachou de Bombay.

Le *Gambir* est importé de Batavia et se présente sous forme de fragments cubiques d'environ 2 $^1/_2$ centimètres de côté. Il est opaque et d'une couleur jaune brun ou jaune vif. Sa fracture est plane et matte. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout presque en totalité dans l'eau bouillante; la décoction

précipite abondamment par la gélatine et par l'acide sulfurique.

Tous ces produits ont une saveur astringente, et un arrière-goût douceâtre. Ils sont solubles dans l'alcool, dans l'acide acétique et dans les alcalis, auxquels ils communiquent une coloration brun-rougeâtre.

Leur décoction aqueuse présente les réactions suivantes :

Gélatine.	Abondant précipité blanc-rougeâtre.
Alcalis.	Coloration brunâtre.
Eau de chaux. . .	Coloration jaunâtre et précipité de même couleur.
Sels d'alumine. . .	Clarifient le liquide en lui communiquant une teinte jaunâtre.
Proto-sels de fer. .	Coloration vert olive.
Persulfate de fer. .	Coloration vert foncé.
Sulfate de cuivre.	Coloration olive.
Acétate de cuivre.	Abondant précipité brun-noirâtre.
Sels de plomb. . .	Précipité gris jaunâtre.
Bichromate de potasse	Abondant précipité brun.

En traitant le cachou par un acide étendu bouillant, Stenhouse n'est parvenu à mettre en évidence aucun glucoside.

En dehors des différentes qualités qu'il présente, le cachou est souvent adultéré à l'aide de substances minérales, d'amidon, de matières tannantes, de sang desséché. Un cachou de bonne qualité ne doit pas contenir plus de 4 ou 5 °/o de cendres. Pour reconnaître la présence de l'amidon, on épuise d'abord par l'alcool l'échantillon suspect et on fait bouillir avec de l'eau le résidu insoluble; s'il y a de l'amidon en présence, la solution se colorera en bleu au contact de la teinture d'iode. La présence dans le cachou d'une matière tannante ordinaire modifie la teinte verte qu'il donne avec les persels de fer. Le sang peut être décélé en épuisant le cachou par l'alcool, desséchant le résidu, et le chauffant dans un tube à essai; la présence du sang sera indiquée par un dégagement de vapeurs ammoniacales

et une odeur caractéristique. Un cachou de bonne qualité ne doit pas laisser plus de 12 % de résidu insoluble dans l'alcool bouillant.

Quelquefois on convertit le gambir jaune en cachou brun en le fondant avec 1 % de bichromate de potasse; ce sel oxyde la catéchine et la transforme en une substance résineuse brune; on coule la masse fondue dans des moules en bois et on la laisse refroidir; le produit obtenu a une cassure conchoïdale. On découvre aisément cette fraude en calcinant le cachou et recherchant le chrome dans la cendre. Cependant le meilleur moyen de déterminer la valeur d'un échantillon de cachou est de faire des essais comparatifs d'impression avec cet échantillon et un autre de qualité connue. Dans ce but Schutzenberg recommande de mélanger 60 grammes de cachou avec 120 grammes de vinaigre et d'épaissir avec de la gomme. On imprime ce mélange sur le tissu, on vaporise et on passe dans un bain faible de bichromate de potasse. Après lavage et dessication, on compare l'intensité de la couleur des différents échantillons.

Le cachou contient trois substances principales : une matière tannante soluble dans l'eau froide, qui a reçu le nom *d'acide cachoutannique* ou *mimotannique;* une substance blanche cristalline, appelée *catéchine* ou *acide catéchique*; et une matière brune amorphe, formée par l'oxydation de la catéchine pendant l'évaporation des décoctions d'acacia ou de noix d'Arec.

Acide cachoutannique. — Le meilleur procédé pour préparer cet acide est celui de Lowe (1); il consiste à traiter par l'eau bouillante le cachou pulvérisé, puis laisser le tout reposer pendant quelques jours et séparer ensuite par filtration la catéchine qui a cristallisé. On évapore alors avec soin jusqu'à siccité la solution aqueuse contenant l'acide impur; on dissout le résidu dans l'alcool et on filtre, après avoir ajouté de l'acide

(1) *Journal für praktische Chemie*, CV, 32, 75.

sulfurique afin de précipiter la chaux. Pour éliminer l'excès d'acide sulfurique, on ajoute du carbonate de plomb et on précipite ensuite par l'hydrogène sulfuré le plomb qui s'est trouvé dissous. On ajoute de l'éther, pour précipiter différentes matières résineuses, et on évapore la solution. On dissout le résidu dans l'eau, on agite le liquide avec de l'éther pour enlever encore une petite quantité de catéchine et l'on obtient enfin une solution qui, par évaporation, abandonne l'acide cachoutannique à l'état pur. Pelouze donne pour formule de cet acide $C_{18}H_{18}O_8$, mais Lowe, qui a étudié la question plus récemment, a adopté la formule $C_{15}H_{14}O_6$. Davy et Nees ont trouvé que le cachou de Bombay contient en moyenne 54,4 % d'acide cachoutannique, le cachou du Bengale 48,2 % et le gambir de 36 à 40 %.

L'acide cachoutannique se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse est précipitée par la gélatine et par l'émétique; elle donne un précipité vert avec les persels de fer.

Exposée à l'air, cette solution aqueuse s'oxyde peu à peu, en prenant une teinte rougeâtre; en présence des alcalis, l'oxydation est beaucoup plus rapide.

La *Catéchine* ou *acide catéchique* s'obtient aisément à l'état de pureté au moyen de la catéchine brute isolée dans la préparation de l'acide cachou tannique, ou à l'aide du résidu que l'on obtient en épuisant par l'eau froide le cachou pulvérisé. On dissout l'un ou l'autre de ces corps dans 8 parties d'eau bouillante contenant un peu d'acide acétique et on ajoute à la solution de l'acétate de plomb. Après avoir séparé le précipité par filtration, on fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré, pour éliminer l'excès de plomb et on fait cristalliser dans l'obscurité, ou bien on soumet la catéchine impure à plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, avec addition de noir animal (1).

---

(1) Comme l'acide cachoutannique, contrairement à ce qui est indiqué dans un grand nombre d'ouvrages, est insoluble dans l'éther sec, tandis que la catéchine anhydre se dissout aisément dans ce liquide, on peut avantageusement

La véritable formule de la catéchine est encore très-incertaine. Lowe admet pour la catéchine anhydre $C_{16}H_{14}O_5$, Kraut et Van Delden proposent au contraire $C_{12}H_{12}O_5$, enfin Hlasiwetz et Malin, ayant observé que la catéchine fondue avec de la potasse caustique se décompose en *acide protocatéchique* et un phloroglucine, lui donnent pour formule $C_{19}H_{18}O_8$ et représentent par l'équation suivante la décomposition que nous venons d'indiquer :

$$\underset{\text{Catéchine.}}{C_{19}H_{18}O_8} + O_2 = \underset{\text{Acide Protocatéchique.}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Phloroglucine.}}{2\,C_6H_6O_3}$$

La quantité d'acide protocatéchique obtenue par ce procédé est néanmoins très-faible.

La catéchine est une substance blanche, soyeuse, cristalline, formée d'aiguilles microscopiques. Elle est très-peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout abondamment dans l'eau bouillante; ses solutions sont neutres au tournesol. Elle est aussi facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Une solution alcaline de catéchine prend rapidement une teinte brune et, si on y ajoute alors de l'acide acétique, la couleur devient moins intense et le liquide précipite par la gélatine. Traitée, à l'abri du contact de l'air, par l'acide sulfurique étendu bouillant, la catéchine se décompose en donnant naissance à une poudre qui a reçu le nom de *catéchurétine*. L'équation suivante représente la réaction qui se produit.

$$\underset{\text{Catéchine.}}{C_{19}H_{18}O_8} = \underset{\text{Catéchurétine.}}{C_{19}H_{14}O_6} + 2\,H_2O$$

Par la distillation sèche, la catéchine fournit de la pyrocatéchine.

---

préparer le catéchine en épuisant par l'éther anhydre du cachou finement pulvérisé et desséché à 100°. En filtrant la solution et évaporant l'éther au bain-marie, il reste un liquide pâteux qui, abandonné à l'air pendant quelques jours, absorbe l'humidité et se transforme en une masse cristalline de catéchine pure. Lorsqu'on opère sur un cachou clair, ce procédé est de beaucoup le meilleur mode de préparation de la catéchine pure, et d'autre part le résidu insoluble dans l'éther, traité par le procédé de Lowe, fournit aisément de l'acide cachoutannique.

D'après Svanberg, une solution de catéchine absorbe rapidement l'oxygène en présence des alcalis caustiques ; elle se convertit alors en *acide Japonique*, qu'une addition d'acide chlorhydrique précipite sous forme de précipité noir. En présence des carbonates alcalins, la catéchine se convertit en un composé rouge appelé acide rubinique, ce composé, toutefois, est fort instable.

L'acide protocatéchique n'est pas produit uniquement par le cachou ; il se forme aussi quand on fond avec la potasse l'acide pipérique, la gomme gutte, la scoparine, le sang dragon, le tannin des marrons d'Inde ou de l'écorce de mélèze et un grand nombre d'autres substances végétales. La matière d'où on l'extrait le plus aisément cependant est le kino. Après avoir fondu ce corps avec de la potasse, on dissout la masse fondue dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther la solution filtrée. En évaporant la solution éthérée, on obtient une masse cristallisée que l'on peut purifier en l'exprimant entre des feuilles de papier buvard et la faisant cristalliser de nouveau.

L'acide protocatéchique se présente sous la forme de fines aiguilles prismatiques ou de lamelles ayant pour formule $C_7H_6O_4$, H_2O. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration bleue, qui passe au rouge par l'addition d'un alcali. Lorsqu'on le chauffe à 100° ; il perd un équivalent d'eau et l'acide ainsi déshydraté fond à 200°. Soumis à la distillation sèche, il se décompose en pyrocatéchine et acide carbonique.

$$\underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C_7H_6O_4} = \underset{\text{Pyrocatéchine.}}{C_6H_6O_2} + CO_2$$

La *pyrocatéchine* ou *acide pyrocatéchique*, précédemment nommée *acide oxyphénique*, ne se produit pas seulement au moyen de la catéchine et de l'acide protocatéchique. D'après Eissfeldt et Uloth, on l'obtient par la distillation sèche de tous les tannins qui donnent une coloration verte avec les persels de

fer. Lorsque la pyrocatéchine est pure, elle se présente sous forme de lames nacrées, semblables à celles de l'acide benzoïque. Elle fond à 115° et se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool. Elle est soluble également dans l'éther et dans la benzine. Elle donne avec les persels de fer une coloration verte et, au bout de quelque temps, un précipité noir; avec la gélatine, elle ne donne pas de précipité.

D'après Lowe, le cachou contient, outre la catéchine et l'acide cachoutannique, trois substances solubles dans l'eau; la *mimotannihydrorétine* et les acides japonique et rubinique déjà mentionnés ; ces corps se dissolvent dans l'alcool, mais sont précipités de cette solution par l'éther.

Le cachou est très-employé pour teindre le coton et particulièrement les futaines, en raison de la grande varieté de tons marron qu'il donne avec les différents mordants. C'est ainsi que l'on produit avec les mordants d'alumine seuls des teintes grisâtres ou gris marron ; avec le sel d'étain, des teintes jaune-marron, jaune clair et chamois, que l'on peut nuancer de rouge à l'aide des bois de teinture; enfin avec les mordants de fer, différentes teintes de brun, que l'on peut fixer et rehausser par un passage en bain de bichromate de potasse faible.

Les teinturiers utilisent les propriétés colorantes de l'acide cachoutannique et de la catéchine; les indienneurs, au contraire, qui ne se servent du cachou que pour produire des bruns, n'ont besoin que de la catéchine; ils en imprègnent le tissu et, l'oxydent ensuite pour le transformer en acide japonique insoluble. Le mode opératoire est le suivant : On prépare à chaud une décoction de cachou avec de l'eau additionnée d'acide acétique ou de soude caustique et on filtre à travers un tissu. Lorsque l'on veut produire une teinte claire, on se contente d'épaissir ce liquide, d'imprimer et d'effectuer l'oxydation à l'air; pour les tons foncés, on passe le tissu dans une solution faible de bichromate de potasse; enfin, lorsqu'il s'agit d'obtenir des bruns riches et foncés à la fois, avant d'imprimer, on ajoute à la décoction épaissie un sel de cuivre et du sel ammoniac,

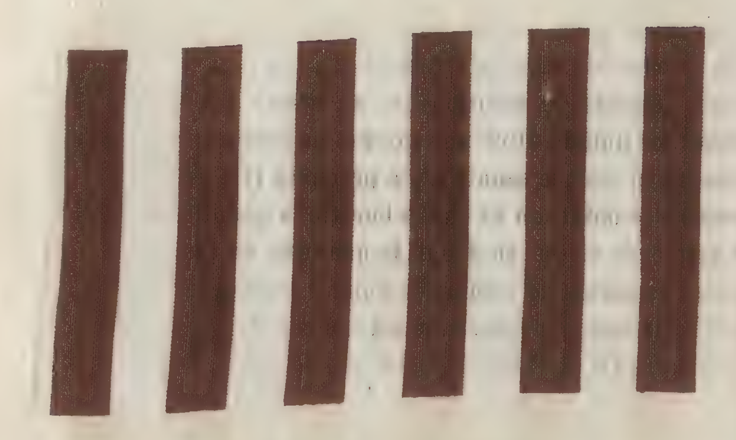
puis on vaporise et on passe en bain de bichromate. Le sel de cuivre et le sel ammoniac oxydent complétement la catéchine en la transformant en acide japonique et c'est ainsi que sont produits ces riches bruns de cachou si employés aujourd'hui. Les échantillons suivants, représentant deux teintes différentes de brun de cachou, sont dus à l'obligeance de MM. Salis Schwabe et Cie, de Manchester.



BRUN DE CACHOU CLAIR.

Si les teinturiers, au lieu d'employer le cachou tel qu'il est importé en Europe, le pulvérisaient et le lavaient à l'eau froide, ils obtiendraient un extrait susceptible de donner des teintes très-pures de gris marron, tandis que le résidu de catéchine insoluble fournirait une grande variété de nuances.

Dosage du tannin. — D'après ce que nous avons déjà dit, il doit être évident pour tous ceux qui emploient d'une façon quelconque les matières tannantes, que la valeur de ces corps varie non-seulement suivant la plante qui les a fournis, mais encore en raison d'additions frauduleuses de matières étrangères. C'est ainsi que l'on ajoute au cachou de l'amidon, de l'ocre, etc., au sumac du sable et d'autres matières minérales dont la présence ne peut être reconnue à la seule inspection du produit. Une autre sorte



BRUN DE CACHOU FONCÉ.

de falsification consiste à mélanger, par exemple, du sumac frais avec une certaine quantité de vieux sumac et c'est là encore une fraude que l'œil ne peut déceler. Le seul moyen de s'assurer de la valeur des différentes matières astringentes que l'on rencontre dans le commerce est donc de déterminer chimiquement la quantité de tannin qu'elles contiennent. On peut y arriver avec précision par le procédé suivant : — On traite par l'eau distillée bouillante une quantité connue (5 gr. par exemple) de la matière tannante à essayer et on décante la solution, sans la filtrer, dans un verre de Bohême. On répéte cette opération quatre ou cinq fois. D'autre part, on fait une liqueur titrée en dissolvant $1^{gr},77$ de gélatine dans $113^{gr},6$ d'eau et ajoutant à la solution 1 gramme d'alun en poudre; $10^{c},154$ de cette solution représentent environ, $0^{gr},334$ de tannin pur. A l'aide d'une burette graduée, on verse cette liqueur titrée goutte à goutte dans la solution tannique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus dé précipité. Dans la plupart des cas le liquide surnageant n'est pas parfaitement clair, de sorte qu'il est difficile de s'assurer quand le précipité ne se forme plus et par suite quand on a ajouté assez de gélatine. Dans ce cas il vaut

mieux filtrer une petite portion de la solution, ce que l'on peut faire aisément au moyen d'un tube de verre bouché à l'aide d'un fragment d'éponge de bonne qualité. On plonge dans le liquide ce bout du tube et, en aspirant, on y fait monter une certaine quantité de solution qui se trouve ainsi filtrée. En ajoutant à ce liquide filtré une goutte de solution de gélatine, on s'assure si tout le tannin a été précipité (1). Lorsqu'on en est arrivé à ce point, on lit sur la burette la quantité de liqueur titrée employée et on en déduit la quantité de tannin en présence en comparant ce volume de liqueur avec celui que nécessite la précipitation d'une quantité connue de tannin pur : Ce procédé, lorsqu'il est bien exécuté, donne des résultats satisfaisants.

On a proposé, pour déterminer la valeur des matières tannantes, un certain nombre de procédés rapides et élégants reposant sur l'emploi des agents oxydants. Cependant ces procédés sont entachés de notables causes d'erreur, dues a la présence d'autres matières oxydables, telles que l'acide gallique, dépourvues de toute valeur, soit pour le teinturier, soit pour l'indienneur, soit pour le tanneur.

Le tableau suivant, emprunté au dictionnaire du Dr. Ure, donne la quantité de matière extractive et tannante contenue dans 100 parties de quelques substances (2).

---

(1) On peut aussi, pour reconnaître la fin de l'opération, se servir avec avantage de la coloration produite par le tannin au contact des persels de fer. Au moment où on ne distingue plus bien la formation du précipité, on prend avec un agitateur une goutte du liquide et on la dépose sur une feuille de papier à filtre qui recouvre une autre feuille du même papier imprégnée de perchlorure de fer. La goutte, filtrée par le premier papier, arrive sur le second au contact du sel de fer et tant qu'elle contient encore du tannin il y a formation d'un précipité noir plus ou moins foncé. Dès qu'il ne se produit plus de coloration sensible, l'opération est terminée. La quantité de liquide soustraite par ces essais est trop faible pour influer sur l'exactitude du procédé.

(Traducteur).

(2) Dans le texte anglais, les nombres déterminés par Davy et par Biggins étaient rapportés, à 480 parties et à 8 onces anglaises, tandis que ceux donnés par Cadet-Gassicourt se rapportaient à 100 parties. Pour donner de l'uniformité au tableau, nous avons ramené tous les chiffres à 100 parties de substance.

(Idem).

	D'après Davy.	D'après Biggins.	D'après Cadet-Gassicourt.
Écorce intérieure blanche des vieux chênes.	15	»	21
Écorce des jeunes chênes. .	16	»	»
— de marronnier d'Inde.	15,2	16,4	»
— de saule de Leicester.	76,4	»	»
— intérieure colorée des chênes.	4	»	»
Écorce de marronnier d'Inde.	3	»	»
— de saule de Leicester.	3,3	»	»
— de chêne entière. . .	6,3	»	»
— de marronnier d'Inde.	3,4	»	»
— de saule de Leicester.	6,8	59,7	»
— d'orme.	2,7	15,5	»
— de saule ordinaire. .	2,2	(branches) 17,0	»
Sumac de Sicile.	16,2	86,7	»
— de Malaga.	16,4	»	»
Thé souchong.	10	»	»
Thé vert.	8,5	»	»
Cachou de Bombay.	54,3	»	»
Cachou du Bengale.	48,1	»	»
Noix de galle.	26,4	»	46
Écorce de chêne, coupée en hiver.	»	0	»
— de hêtre.	»	17	»
— de sureau.	»	22,5	»
— de prunier	»	31,6	»
— de tronc de saule. . .	»	28,5	»
— de sycomore.	»	29	16
— de bouleau.	»	30	»
— de cerisier.	»	32	24
— de peuplier.	»	41,7	»
— de coudrier.	»	43,4	»
— de frêne.	»	45	»
— de tronc de marronnier d'Inde	»	54,4	»
Écorce de chêne lisse. . . .	»	57	»
— de chêne coupée au printemps	»	59,5	»
Écorce d'aune.	»	»	36

	D'après Davy.	D'après Biggins.	D'après Cadet-Gassicourt.
Écorce d'abricotier	»	»	32
— de grenadier	»	»	32
— de cornouiller	»	»	19
— de saule pleureur	»	»	16
— d'olivier de Bohême	»	»	14
— de myrthe avec feuilles	»	»	13
Écorce de sumac de Virginie	»	»	10
— de chêne vert	»	»	10
— de sorbier	»	»	8
— de laurier rose d'Amérique	»	»	8
Écorce de laurier ordinaire	»	»	6
— — de la Caroline	»	»	6
Écorce de sumac de la Caroline	»	»	5
Racine de tormentille	»	»	46
Cornus sanguinea du Canada	»	»	44

CHAPITRE XI.

DE L'ESSAI DES MATIÈRES COLORANTES ET DES TISSUS COLORÉS.

Les chapitres précédents ont été consacrés à l'étude des propriétés des différentes matières colorantes ne dérivant pas du goudron de houille. Nous allons maintenant passer en revue les différentes méthodes permettant de déterminer la nature des principes colorants fixés sur les tissus; nous reviendrons en même temps sur les moyen de déterminer certaines fraudes et nous donnerons les principaux procédés servant à établir la valeur comparative de différents échantillons de matières colorantes.

Des trois points que nous venons d'énumérer, le dernier est le moins complexe et c'est par lui que nous commencerons. Nous devons dire d'abord qu'il est souvent impossible et presque toujours très-difficile d'isoler les matières colorantes dans un état de pureté suffisante, ou sous forme de combinaison assez stable pour que l'on puisse les peser directement. Il faut donc, dans presque tous les cas, avoir recours à une comparaison de l'échantillon à essayer avec un échantillon type de valeur et de qualité connues.

Le plus souvent, la méthode la plus simple d'effectuer cette comparaison consiste à se servir du *colorimètre*, appareil dans lequel on compare la teinte des solutions des deux échantillons. On prend un poids connu de la matière colorante à essayer, on l'épuise par l'eau, l'alcool, quelquefois par une solution d'alun, ou enfin par tout dissolvant convenable; on opère de même avec la matière colorante type, on amène les solutions au même volume et on les compare à l'aide de l'appareil.

Ce dernier a reçu différentes formes. La première en date est celle que lui a donnée Houton-Labillardière. Ce colorimètre est très-simple. Il se compose de deux tubes de verre, d'environ 12 millimètres de diamètre et $0^{m}35$ de long, fermés à leur partie inférieure et placés à côté l'un de l'autre sur un support vertical. Ces tubes sont gradués, soit sur toute leur longueur, soit seulement à leur partie supérieure. On commence par remplir ces tubes jusqu'à moitié, l'un avec la solution à essayer, l'autre avec la solution type. On voit quelle est la plus foncée de ces deux solutions et on l'étend d'eau, d'alcool, ou de tout autre liquide, suivant le cas, jusqu'à ce qu'on soit arrivé à l'égalité de teinte. A ce moment les valeurs des deux échantillons seront directement proportionnelles aux volumes occupés dans les tubes par les deux solutions. Si, par exemple, on a pris d'abord 50 divisions de chaque solution et qu'il ait fallu ajouter à la solution type 10 divisions d'eau, les valeurs des deux échantillons seront entre elles comme 60 :: 50 ou, si on prend pour 100 la valeur de l'échantillon type comme 100 :: 83,33, c'est-à-dire que l'échantillon à essayer ne contient en matière colorante que 83,33 % de ce qu'en contient l'échantillon type. Cet appareil peut être remplacé par deux burettes de même diamètre.

Le premier perfectionnement apporté à cet instrument a consisté à placer les tubes dans une boîte longue, fig. 12, formant, pour ainsi dire, chambre obscure. A l'une de ses extrémités, la paroi supérieure de cette boîte est percée de deux trous à peu près de même diamètre que les tubes et dans lesquels on place ces derniers; en face de chacun de ces tubes, la paroi latérale est percée d'une fente verticale ayant aussi

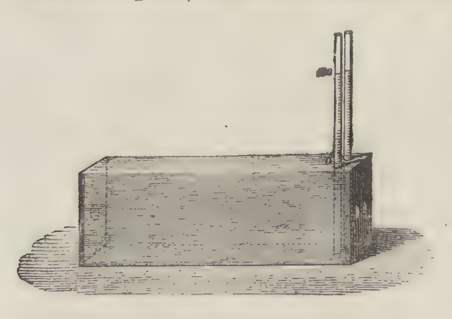


Fig. 12.

la même largeur que les tubes ; enfin à l'autre extrémité de la boîte est un dernier trou, auquel peut s'appliquer l'œil de l'observateur. Si alors les fentes verticales sont tournées vers le jour et qu'on ait préalablement placé dans l'appareil les tubes avec leurs solutions, on peut distinguer avec beaucoup de précision la différence de teinte.

M. Collardeau a construit un colorimètre sur un principe un peu différent ; au lieu de diluer la solution la plus colorée, il augmente l'épaisseur sous laquelle on regarde le liquide le moins coloré, et cela, comme précédemment, jusqu'à ce que l'égalité de teinte soit obtenue. Les valeurs des échantillons sont alors en raison inverse des épaisseurs sous lesquelles on regarde les solutions. L'appareil se compose de deux tubes T, T', fig. 13, fixés horizontalement sur un support et pouvant s'allonger comme ceux d'une lunette. Ces tubes sont imperméables et fermés à leurs extrémités par des disques de verre *a* ; la partie qui glisse est munie d'une graduation permettant de lire la longueur de la colonne. Le tube qui s'allonge est maintenu constamment rempli à l'aide d'un petit tube qui le fait communiquer constamment avec un réservoir plein de solution.

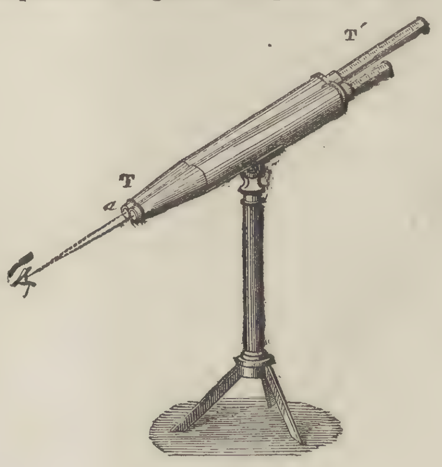
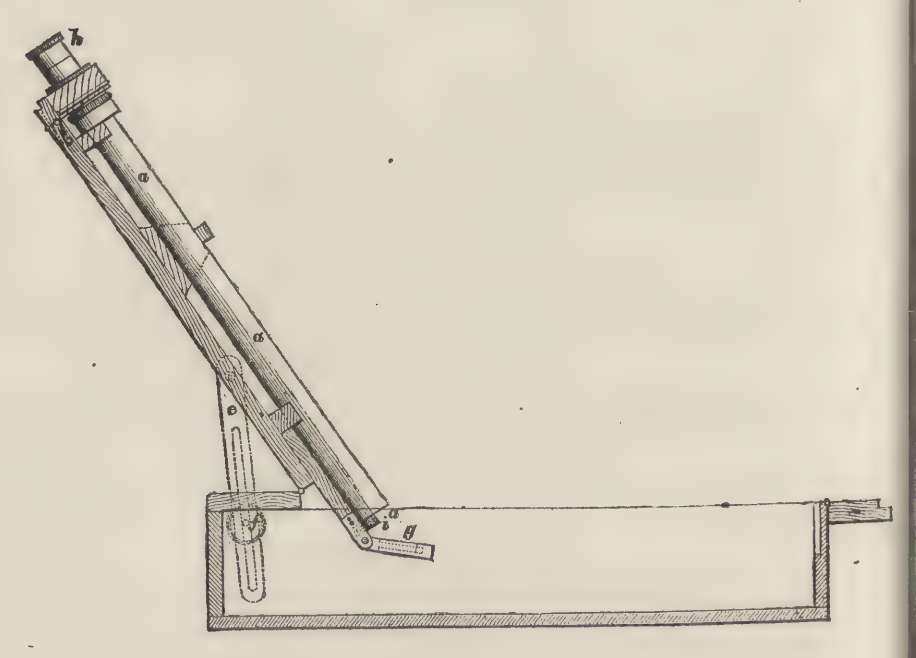


Fig. 13.

M. A. Müller a proposé un instrument basé sur la reconstitution de la lumière blanche, lorsqu'on fait passer les rayons lumineux d'abord à travers une solution colorée, puis à travers un verre de la couleur complémentaire à celle de la solution. Le rapport entre les longueurs de colonne nécessaires pour produire la lumière blanche permet de comparer la valeur des échantillons.

MM. Dubosc et Mène ont construit un appareil composé de deux tubes métalliques parallèles, fermés inférieurement par des disques de verre et dans lesquels on verse les liquides. Au-dessous de ces tubes est placé un miroir semblable à celui du microscope. A la partie supérieure des tubes sont des prismes disposés de telle sorte que la lumière qui a traversé les deux tubes vienne éclairer deux demi-disques contigus. Ces deux demi-disques ne présentent l'égalité de teinte qu'au moment où, par suite de la dilution suffisante de l'une des deux solutions,

Fig. 14.



elles présentent exactement la même teinte. Un appareil basé sur le même principe, et dû à M. R. P. Wilson, sert aujourd'hui à déterminer la valeur du pétrole. Dans ce cas la coloration type est produite par un verre coloré, mais il suffirait d'une légère modification pour faire de cet instrument un bon colorimètre. L'appareil de M. Wilson est représenté par la fig. 14; *a*, *a*, *a*, est l'un des deux tubes fixés côte à côte sur le

couvercle à charnière de la boîte de l'instrument. Ces tubes sont remplis des deux liquides dont on veut comparer les teintes; *g* est un miroir destiné à réfléchir la lumière et à lui faire traverser les tubes, à la partie supérieure desquels elle est reçue sur des prismes de verre. Ces prismes sont disposés de telle sorte qu'en regardant par l'oculaire *h*, on aperçoit un champ circulaire divisé en deux par un diamètre vertical. L'une des moitiés de ce champ est éclairée par la lumière qui a traversé l'un des deux tubes, l'autre moitié par la lumière venant de l'autre tube. De cette façon, on peut comparer aisément l'intensité lumineuse des deux demi-disques La pièce *e, f*, est un bras muni d'une vis d'arrêt, et permettant de donner aux tubes l'inclinaison convenable. Enfin en *i* on peut placer, comme termes de comparaison, des lames de verre coloré s'adoptant à l'extrémité de l'un des tubes. Ce dernier doit alors être rempli d'eau distillée.

A la colorimètrie se rattache directement la distinction des matières colorantes par le spectroscope; mais on conçoit que ce procédé ne peut donner que des indications qualitatives. Il n'est pas douteux que dans un laps de temps assez court cet instrument ne rende de grands services pour la recherche de faibles proportions de matière colorante. Nous avons déjà eu occasion, en traitant de la garance, de faire remarquer les notables différences signalées par M. Stokes entre le spectre d'absorption de l'alizarine et celui de la purpurine. Cet observateur a étudié également le spectre de l'hématosine; la matière colorante du sang et les remarquables résultats qu'il a obtenus ont engagé M. H. C. Sorby à imaginer un appareil permettant d'étudier spectroscopiquement les matières colorantes. Cette méthode a déjà été employée avec succès pour déterminer l'âge des vins et aussi pour découvrir certaines adultérations, mais comme les spectres de la plupart des matières colorantes du commerce sont encore inconnus, la méthode générale proposée par M. Sorby n'a pu encore être réellement mise en pratique.

Un second procédé pour déterminer la valeur relative de deux échantillons de matière colorante consiste à les traiter par un agent oxydant. Nous avons déjà décrit quelques méthodes de ce genre, applicables à des cas particuliers, mais il faut se rappeler qu'elles sont d'autant plus sujettes à caution que l'agent oxydant employé se réduit plus facilement sous l'influence des matières organiques en général; il en résulte que, même dans les circonstances les plus favorables, les résultats obtenus doivent être contrôlés par un autre procédé. L'indigo en fournit d'ailleurs un exemple frappant. Si on essaie par le procédé d'oxydation un échantillon d'indigo, donnant au teinturier seulement 60 °/₀ de matière colorante utilisable, le résultat obtenu indiquera de 70 à 80 °/₀ d'indigotine, parce que l'indigo contient des matières étrangères susceptibles d'être oxydées en même temps que l'indigotine. Les agents oxydants qui ont été proposés sont le permanganate de potasse, le chlorure de chaux, l'acide chromique, le bichromate de potasse et le ferricyanure de potassium.

Le troisième et aussi le meilleur mode de comparaison des matières colorantes consiste à comparer leurs pouvoirs tinctoriaux, en répétant sur une petite échelle les opérations mêmes de la teinture. L'appareil qui convient le mieux pour cela a déjà été décrit à la fin du 3e chapitre (p. 106). La température et la durée de l'opération varient suivant la matière colorante employée, on les trouvera indiquées aux différents chapitres de cet ouvrage, et, dans le cas où elles ne le seraient pas, on pourra les déduire des propriétés de chaque corps. Dans tous les cas cependant, les expériences sur les échantillons à comparer ensemble doivent être faites en même temps et parfaitement dans les mêmes conditions; il faut avoir soin de ne pas employer une trop grande quantité de matière colorante, car le but à atteindre n'est pas de produire des teintes brillantes, mais de comparer les quantités de principe colorant que contiennent les différentes matières; et l'on ne peut y arriver qu'en employant moins de matière colorante qu'il n'en faut pour atteindre le maximum de coloration.

Les principales substances minérales que l'on ajoute frauduleusement aux matières tinctoriales sont pour les matières colorantes rouges, le sable et l'argile; pour les substances jaunes, la brique pilée; pour les matières tannantes, l'ocre jaune; pour l'indigo, la craie, le blanc de plomb, et même la laque alunée de campêche; pour la cochenille enfin, la tôle et le blanc de plomb. La présence de tous ces corps peut être aisément décelée par la calcination et se trouve indiquée par la quantité de cendres obtenue. L'amidon est aussi très-fréquemment ajouté aux matières tinctoriales. On le découvre en traitant le produit par l'alcool étendu, puis par l'eau froide, ce qui dans la plupart des cas, élimine le principe colorant; on traite ensuite le résidu par l'eau bouillante; l'amidon se dissout et peut être reconnu à la coloration bleue qu'il donne avec l'iode. Les falsificateurs ajoutent encore souvent à un bois ou à une écorce, des produits de même nature mais déjà épuisés. Cette fraude ne peut pas toujours être mise en évidence, mais le faible pouvoir tinctorial du produit fait toujours connaître dans ce cas son peu de valeur. Les fraudes dont certaines matières colorantes sont particulièrement l'objet ayant été déjà indiquées, il est inutile d'y revenir ici.

Les réactions que présentent les matières colorantes fixées sur les tissus sont très-variées et très-susceptibles de se modifier suivant la nature du tissu. Cependant les tables données en appendice à la fin de cet ouvrage et empruntées au *Manuel d'essais chimiques* de Bolley suffisent à guider l'analyste dans la recherche de la nature des couleurs et souvent aussi de la façon dont elles ont été fixées sur le tissu; sauf dans le cas de quelques couleurs d'aniline que l'on fixe sur le coton et la toile au moyen d'albumine ou de sumac, on peut reconnaître la nature du mordant en incinérant un fragment du tissu et examinant la cendre. La présence de l'albumine peut être reconnue par les vapeurs ammoniacales et l'odeur particulière que dégagent pendant leur combustion les corps azotés; d'autre part le sumac est décelé par la coloration noire que prend le tissu au

contact d'un sel de peroxyde de fer. Les couleurs tirées du goudron sont aussi fixées dans les genres vapeur à l'aide d'arséniate d'alumine, de la façon suivante : On foularde d'abord le tissu dans une solution d'acétate d'alumine et on imprime avec une solution convenablement épaissie d'acide arsénique, de glycérine et de matière colorante, puis on vaporise. Dans le cas où ce procédé a été employé, on retrouve l'alumine dans le cendre, mais pour déceler l'arsenic, il faut chauffer un morceau du tissu, dans un tube étroit, de façon seulement à le charbonner; on enlève avec du papier à filtre l'eau qui s'est déposée sur les parois du tube, puis on chauffe au rouge sombre la masse charbonneuse; l'acide arsénique se trouve réduit et un anneau d'arsenic métallique se forme sur la portion froide du tube.

CHAPITRE XII.

BENZINE, ANILINE ET FUCHSINE.

Ce chapitre et les suivants sont consacrés à l'étude des matières colorantes préparées artificiellement au moyen des produits de la distillation sèche du goudron de houille, matières colorantes connues généralement sous le nom de *couleurs dérivées du goudron.*

Le liquide noir visqueux connu sous le nom de goudron de houille ou coaltar est un mélange de produits chimiques les plus variés, comme on pourra le voir en jetant un coup d'œil sur le tableau suivant, qui donne la liste de tous les corps extraits jusqu'à présent du goudron.

NOMS.	FORMULES.	POINTS D'ÉBULLITION
Hydrure d'hexylène	C_6H_{14}	70°
Hydrure d'heptylène	C_7H_{16}	97°
Hydrure d'octylène	C_8H_{18}	118°
Hydrure de décylène	$C_{10}H_{22}$	155 à 160°
Amylène	C_5H_{10}	39°
Hexylène (caproylène)	C_6H_{12}	65°
Heptylène (œnanthylène)	C_7H_{14}	96°
Paraffine (1)	»	»
Crotonylène	C_4H_6	19°
Hexoylène	C_6H_{10}	environ 80°
Benzine	C_6H_6	81°
Toluène	C_7H_8	110°
Xylène	C_8H_{10}	139°
Pseudo-cumène	C_9H_{12}	166°
Mesitylène	C_9H_{12}	165°
Naphtaline	$C_{10}H_8$	218°

(1) La paraffine est un mélange des termes les plus élevés de la série du gaz des marais et de celle de l'éthylène.

NOMS.	FORMULES.	POINTS D'ÉBULLITION.
Diphényle	$C_{12}H_{10}$	240°
Acénaphtène	$C_{12}H_{10}$	270°
Fluorène	$C_{13}H_{12}$	300°?
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	environ 360°
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	340°
Chrysène	$C_{18}H_{12}$	?
Pyrène	$C_{16}H_{10}$	?
Sulfure de carbone	$C\,S_2$	45°
Acide cyanhydrique	$C\,Az\,H$	26°,5
Acide acétique	$C_2H_3O\,.\,HO$	118°
Acide phénique	$C_6H_5\,.\,HO$	188°
Acide crésylique (crésylol)	$C_7H_7\,.\,HO$	200°
Alcool phlorylique	$C_8H_9\,.\,HO$	220°
Acide rosolique	»	»
Acide brunolique	»	»
Aniline	C_6H_7Az	182°
Piridine	C_5H_5Az	117°
Picoline	C_6H_7Az	135°
Lutidine	C_7H_9Az	154°
Collidine	$C_8H_{11}Az$	164°
Parvoline	$C_9H_{13}Az$	188°
Coridine	$C_{10}H_{15}Az$	211°
Rubidine	$C_{11}H_{17}Az$	230°
Viridine	$C_{12}H_{19}Az$	251°
Leucoline	C_9H_7Az	235°
Lépidine	$C_{10}H_9Az$	160°
Cryptidine	$C_{11}H_{11}Az$	?
Pyrrol	C_4H_5Az	133°

Cette liste est loin cependant de faire connaître toutes les parties constituantes du goudron, car ce liquide contient évidemment un certain nombre de corps qui n'ont pas encore été isolés et soumis à une étude approfondie.

Au point de vue des matières colorantes, un des plus importants des composés énumérés ci-dessus est l'aniline déjà mentionnée (p. 161) et qui a été découverte en 1826 par Unverdorben parmi les produits de la distillation sèche de l'indigo. Ce chimiste lui donna alors le nom de *cristalline*, en raison de la propriété qu'elle possède de donner avec les acides des combinaisons cristallisées. En 1834, Runge retira du goudron de houille un corps donnant une coloration bleue avec l'hypo-

chlorite de chaux et il l'appela pour cette raison *cyanol*. En 1840, Fritzche, en distillant de l'indigo avec de la potasse caustique, recueillit une base huileuse à laquelle il donna le nom d'*aniline*, dérivé du mot *anil* qui, en portugais, signifie indigo. Enfin en 1842, Zinin, en traitant la nitrobenzine par le sulfhydrate d'ammoniaque, obtint une base qu'il désigna sous le nom de *benzidam*. Il était réservé à Hofmann, dans ses belles recherches sur ce sujet, de montrer que toutes ces substances, bien que provenant de différentes sources et obtenues par des moyens différents, ne sont qu'un seul et même corps.

Pour séparer les différentes parties constituantes du goudron, on le soumet à la distillation dans des cornues cylindriques en fonte, d'une contenance de 5 à 10000 litres. Les hydrocarbures les plus volatils distillent d'abord ; mais, à mesure que l'opération avance, la densité des produits obtenus augmente jusqu'à ce que le liquide distillé ne flotte plus sur l'eau. Cette première fraction de produits constitue les *huiles légères de houille*. En continuant la distillation, le point d'ébullition des produits s'élève graduellement et ils contiennent de plus en plus de naphtaline et d'anthracène : cette portion constitue les *huiles lourdes* et ce qui reste dans la cornue forme le *brai* ; on le laisse couler pendant qu'il est encore chaud et liquide. Si, au lieu de faire couler le brai à ce moment, on pousse le feu, il passe à la distillation une masse demi-solide contenant de l'anthracène, du chrysène, du pyrène et d'autres carbures dont la composition n'est pas connue; il reste alors dans la cornue un coke dur, noir, poreux et brillant.

Pour extraire directement l'aniline du goudron, on isole d'abord les bases en agitant avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique les huiles distillant entre 150° et 230°. On laisse reposer pendant 24 heures, on décante l'huile et on agite l'acide avec une nouvelle quantité de produit huileux, en répétant l'opération jusqu'à ce que l'acide soit presque saturé. On distille alors la solution aqueuse avec un excès de chaux ou de soude, on neutralise par l'acide chlorhydrique le liquide distillé, et on

le concentre par évaporation. En ajoutant à ce liquide concentré des fragments de potasse caustique, on met en liberté les bases qui montent à la surface sous forme de couche huileuse. L'aniline ne forme qu'une faible fraction de ce mélange d'alcalis ; pour l'isoler, on distille avec soin le produit et on transforme en oxalates la portion distillant entre 176° et 185°, on purifie l'oxalate d'aniline par une série de cristallisations dans l'eau et dans l'alcool et on obtient enfin l'aniline en distillant le sel avec un alcali.

On peut aisément préparer de l'aniline pure à l'aide de l'indigo ; il suffit pour cela de mélanger ce corps avec une solution concentrée de potasse et de distiller tant qu'il passe quelques chose à la distillation, Le produit obtenu n'a besoin que d'être distillé une fois pour être pur. L'indigo fournit ainsi 20 °/₀ de son poids d'aniline.

Il est évident, cependant, que l'extraction directe de l'aniline des huiles de houille est trop compliquée pour pouvoir être pratique en vue de la préparation des couleurs ; d'un autre côté la préparation au moyen de l'indigo est trop coûteuse. Heureusement la benzine, qui se trouve en grande quantité dans le goudron, peut, à l'aide de deux réactions très-simples, être fort aisément transformée en aniline ; en transformant d'abord la benzine en nitro-benzine,on peut ensuite, par l'action des agents réducteurs sur cette dernière, obtenir de l'aniline.

Benzine. — Cet hydrocarbure a été découvert en 1825 par Faraday, mais ce n'est qu'en 1845 qu'Hofmann signala sa présence dans le goudron, d'où Mansfield parvint à l'extraire en grande quantité. On obtient ce corps par la distillation fractionnée des huiles légères de houille préalablement lavées avec un lait de chaux, puis avec de l'eau ; on recueille la portion qui distille entre 80 et 116°. Cette portion contient la presque totalité de la benzine et la majeure partie du toluène ; on la traite une ou deux fois par 5 °/₀ d'acide sulfurique concentré et on rectifie de nouveau. Le liquide qui distille entre 80° et 100° est connu dans le commerce sous le nom de *benzine légère* ou

benzine à 90 %, tandis que celui qui passe de 100 à 120 porte le nom de *benzine lourde* ou *benzine à* 50 %. Pour obtenir la benzine complètement pure, on chauffe la benzine à 90 % avec de petites quantités d'acide sulfurique jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus noirci, et on soumet le produit à la distillation fractionnée. On recueille ce qui passe entre 80° et 95°, et on traite ce liquide par un mélange réfrigérant composé de glace et de sel; il se forme alors une grande quantité de cristaux de benzine; on les exprime fortement, on les fond et on les fait cristalliser une ou deux fois de la même manière. On obtient ainsi de la benzine complètement pure. On peut y arriver aussi à l'aide d'un procédé proposé en 1835 par Mitscherlich et qui consiste à distiller une partie d'acide benzoïque avec trois parties de chaux éteinte.

A la température ordinaire, la benzine est un liquide mobile, incolore, ayant une odeur un peu aromatique et qui, à une basse température, se prend en cristaux presque transparents fondant à 10°. La densité de la benzine à 15° est 0,85, elle bout à 81°. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther, elle est très-inflammable et brûle avec une flamme brillante et fumeuse.

Nitro-benzines. — Par l'action de l'acide nitrique sur la benzine, on peut obtenir deux dérivés nitrés ou nitro-benzines; l'une, la *mono-nitro-benzine,* généralement appelée tout simplement *nitro-benzine,* a perdu un atome d'hydrogène qui se trouve remplacé par le groupe $Az O_2$; elle a donc pour formule $C_6H_5Az O_2$; dans la *bi-nitro-benzine,* au contraire, deux atomes d'hydrogène sont remplacés par $Az O_2$ et le produit a pour formule $C_6H_4 (Az O_2)_2$.

La nitro-benzine a été découverte en 1834 par Mitscherlich qui l'obtint entraitant la benzine par l'acide nitrique fumant. Cependant, comme l'acide nitrique d'une densité de 1,5 est d'un prix élevé, on a dû chercher un moyen plus économique de nitrer la benzine. Deux mélanges ont été employés dans ce but; l'un est composé de nitrate de soude et d'acide sulfurique, l'autre

d'acide sulfurique et d'acide azotique ordinaire, d'une densité de 1,3 à 1,35. Ce dernier mélange est le plus employé aujourd'hui.

La conversion de la benzine en nitro-benzine s'opère dans des vases cylindriques en fonte de $1^m,20$ à 1^m50 de diamètre et d'une hauteur égale à ce diamètre. Ces vases sont munis chacun d'un couvercle fermant exactement et traversé par la tige d'un agitateur. Les agitateurs sont en relation avec une machine qui les met en mouvement de sorte que le liquide est en agitation continuelle. Outre la boîte à étoupe destinée à laisser passer la tige de l'agitateur, chaque couvercle porte deux ouvertures; l'une sert à introduire les matières premières, l'autre porte un tuyau destiné à enlever les vapeurs nitreuses. Ce tuyau et le couvercle sont constamment refroidis par un courant d'eau. On introduit d'abord dans les vases la totalité de la benzine à traiter: on met l'agitateur en mouvement et on fait arriver le mélange acide peu à peu et avec précaution, au moyen d'un tuyau destiné à cet usage, mais il faut beaucoup de soin et d'expérience pour mener l'opération à bonne fin, car il peut se produire des explosions quand on fait arriver l'acide trop rapidement ou en trop grande quantité à la fois.

Quand on a introduit tout l'acide nécessaire à la transformation, et que la réaction est terminée, on enlève le contenu des vases de fonte par une ouverture ménagée à cet effet à leur partie inférieure. L'acide épuisé s'écoule d'abord, puis vient la nitro-benzine. On purifie la benzine en la lavant avec de l'eau, puis avec une solution étendue de soude pour la rendre bien neutre. Si elle contient encore de la benzine non altérée, on l'en débarrasse par la distillation.

La nitro-benzine pure est un liquide jaune pâle, d'une odeur presque identique avec celle de l'essence d'amandes amères. Sa densité à 14° est 1,209; elle bout à 220°; à 2° elle se solidifie en une masse d'aiguilles jaune pâle. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais se mélange aisément avec l'alcool, l'éther et la benzine.

La bi-nitro-benzine, $(C_6H_4(AzO_2)_2$, a été découverte en 1841 par Sainte-Claire-Deville ; on peut la préparer en traitant directement la benzine par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant, ou mieux en chauffant la nitro-benzine avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. Par refroidissement, il se sépare un gâteau cristallin que l'on lave d'abord à l'eau, puis avec une solution étendue de carbonate de soude et que l'on fait enfin cristalliser dans l'alcool bouillant.

La bi-nitro-benzine pure cristallise en longs prismes plats fondant à 80° et très-solubles dans l'éther, la benzine et l'alcool bouillant. Ils sont légèrement solubles dans l'eau bouillante et cristallisent, par le refroidissement de cette solution, en longues et délicates aiguilles presque incolores.

Aniline. — Nous avons déja fait remarquer que, bien qu'on puisse préparer cette base à l'aide de l'indigo ou l'extraire directement du goudron, cependant, dans l'industrie, on la prépare toujours par l'action des agents réducteurs sur la nitrobenzine.

Le procédé de Zinin consistait à dissoudre la nitro-benzine dans l'alcool, additionner la solution d'ammoniaque et la saturer d'hydrogène sulfuré. Abandonné quelque temps à lui-même, le liquide laissait déposer une grande quantité de soufre et contenait de l'aniline. La réaction produite dans ce cas peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Nitro-benzine.}}{C_6H_5,AzO_2} + 3\,H_2S = \underset{\text{Aniline.}}{C_6H_5,AzH_2} + 2\,H_2O + 3\,S$$

Cette réaction est intéressante au point de vue scientifique, parce qu'elle est la première qui ait permis de transformer la nitro-benzine en aniline, cependant elle ne peut être employée avec avantage dans l'industrie. Béchamp, ayant reconnu que la réduction se fait beaucoup mieux en remplaçant l'hydrogène sulfure et l'ammoniaque par de l'acide acétique et de la limaille de fer, a substitué ce procédé à celui de Zinin.

L'appareil généralement employé aujourd'hui dans la prépa-

ration de l'aniline consiste en un cylindre de fonte, d'une capacité d'environ 45 litres, muni d'un couvercle fermant hermétiquement et portant trois ouvertures; l'une est destinée à l'introduction des ingrédients, l'autre à la sortie des vapeurs; la troisième enfin livre passage à la tige creuse de l'agitateur, mis en mouvement à l'aide de roues dentées. L'extrémité supérieure de la tige de l'agitateur tourne a frottement dans un joint en communication avec un tuyau de vapeur, de cette façon, on peut envoyer de la vapeur à haute pression dans l'agitateur, qui, perforé à cet effet, la laisse pénétrer dans le mélange. Pour faire l'opération, on introduit dans l'appareil 10 kilog. d'acide acétique (densité = 1,060) étendus d'environ 6 fois leur volume d'eau, puis 30 kilog. de limaille de fer et 125 kil. de nitro-benzine. Aussitôt que l'agitateur est mis en mouvement, il se produit une vive réaction. La température s'élève rapidement et il commence à distiller de la vapeur d'eau avec un peu de nitro-benzine. On ajoute peu à peu de nouvelles quantités de fer, jusqu'à ce que la proportion totale de ce métal s'élève à 180 kilog. et on reverse également dans l'appareil le liquide distillé. Durant tout ce temps et pendant deux heures au moins après l'introduction de la dernière portion de fer, l'agitateur doit être constamment en mouvement. On introduit alors de la vapeur et l'aniline distille avec les vapeurs acides.

Dans quelques fabriques, on introduit d'abord l'acide acétique et la totalité du fer, on met l'agitateur en marche et on fait arriver peu à peu la nitro-benzine. Au lieu de distiller le liquide à la vapeur comme nous venons de le dire, on enlève la masse pâteuse contenue dans l'appareil, on l'introduit dans des cylindres de fer longs et étroits et on distille à feu nu. Dans ce cas, l'aniline contient toujours un peu d'acétaniline. Le produit brut obtenu par le procédé de Béchamp contient de l'acide acétique, de l'acétone, de l'eau et un peu de benzine. Pour le purifier, on le redistille. L'acétone distille d'abord, puis la benzine; cette dernière ne doit pas être en grande quantité, ce qui indiquerait

que l'opération a été mal conduite. L'acide acétique passe ensuite, puis la température s'élève rapidement et, à 182°, l'aniline distille.

On a proposé pour convertir la nitro-benzine en aniline un grand nombre d'agents réducteurs, tels que l'arsénite de soude, le zinc en poudre etc., mais aucun d'eux n'est aussi avantageux pour l'industrie que le procédé de Béchamp.

Dans le procédé de Kremer (1), on chauffe dans un appareil convenable une partie de nitro-benzine avec cinq parties d'eau et de deux à deux et demie parties de zinc en poudre. Quand la réaction est terminée, l'aniline, produite dans la proportion de 65 % environ de poids de la nitro-benzine, est distillée dans un courant de vapeur. Dans ce cas, comme dans celui du fer et de l'acide acétique, la réduction est due à l'hydrogène mis en liberté par l'action du métal sur l'eau. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Nitro-benzine.}}{C_6H_5, AzO_2} + 3\,H_2 = \underset{\text{Aniline.}}{C_6H_5, AzH_2} + 2\,H_2O$$

L'aniline pure est un liquide incolore, huileux, ayant une odeur spiritueuse particulière et une saveur piquante, aromatique. Elle est très-vénéneuse. Sa densité à 15° est 1,020. Exposée à une basse température, elle se transforme en cristaux ayant pour point de fusion — 8°. Elle bout à 182°. Elle est peu soluble dans l'eau, mais miscible en toutes proportions avec l'éther, l'alcool et la benzine. Elle donne avec l'hypochlorite de chaux une coloration bleu violet, observée pour la première fois par Runge. Cette coloration se produit même avec l'aniline parfaitement pure préparée à l'aide de l'indigo.

Bien que la fuchsine et autres couleurs analogues soient connues sous le nom de *couleurs d'aniline*, c'est un fait curieux qu'on ne peut les obtenir avec l'aniline chimiquement pure. Cette découverte a été fait par Hofmann en cherchant à déterminer la

(1) *Journal für Praktische Chemie* xc, 255.

composition de la fuchsine. Il trouva que l'aniline pure chauffée avec l'acide arsénique de la façon que nous décrirons plus loin, ne donne pas la moindre trace de coloration rouge. Sachant cependant que l'aniline du commerce contient une autre base, la toluidine, il attribua à cette dernière la production de la matière colorante. Pourtant en répétant l'expérience avec la toluidine pure, il n'obtint pas de meilleur résultat qu'avec l'aniline. Prenant alors un mélange des deux corps, dans la proportion d'une molécule d'aniline pour deux de toluidine et chauffant pendant quelque temps avec une quantité suffisante d'acide arsenique, il vit la fuchsine se produire en abondance et presque pure :

$$\underset{\text{Aniline.}}{C_6H_7Az} + \underset{\text{Toluidine.}}{2\,C_7H_9Az} = \underset{\text{Rosaniline.}}{C_{20}H_{19}Az_3} + H_6$$

Il résulte de là que pour obtenir la fuchsine qui forme la base de la plupart des couleurs d'aniline, il faut prendre de l'aniline riche en toluidine. Avant d'aller plus loin, il est bon, cependant, de dire quelques mots de cette dernière base et du carbure d'où elle dérive, le toluène.

Toluène. — Cet hydrocarbure a pour formule C_7H_8 et peut être considéré comme de la benzine dans laquelle un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe méthylique CH_3. En effet, par l'action du brôme sur la benzine, nous pouvons remplacer dans ce corps un atome d'hydrogène par du brôme, et produire ainsi de la bromo-benzine $C_6H_5B_2$; Si nous mélangeons ce composé avec de l'iodure de méthyle CH_3I et que nous traitions le mélange par du sodiun métallique, le métal se combine avec le brôme et l'iode et les deux radicaux se réunissent pour former du toluène :

$$\underset{\text{Bromo-benzine.}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{Iodure de Méthyle.}}{CH_3I} + Na_2 = \underset{\text{Toluène.}}{C_6H_5.CH_3} + NaBr + NaI$$

Cette réaction n'est pas cependant celle qui sert à préparer le toluène. Ce carbure existe tout formé dans l'huile de houill

et peut en être extrait à l'état de pureté suffisante en traitant par l'acide sulfurique concentré la portion bouillant entre 105 et 115°; on rectifie avec soin et on recueille à part la partie qui distille à 110°. De cette façon, on obtient le toluène sous forme d'un liquide mobile se rapprochant beaucoup de la benzine par ses propriétés ; il ne se solidifie pas cependant à 20° ; il bout à 110° sa densité à 20° est 0,875.

Nitro-toluène. — Lorsqu'on fait bouillir le toluène avec de l'acide azotique étendu, il se convertit, suivant Fittig (1), en *acide oxytoluique* $C_7H_6O_3$; tandis que l'acide azotique fumant, l'attaque avec une grande énergie ; mais la réaction, dans ce cas, diffère de celle qui se produit avec la benzine, en ce sens qu'il se forme non plus un, mais deux toluènes mononitrés isomères et ayant pour formule $C_7H_7AzO_2$. Pour exécuter cette opération avec succès, on refroidit avec soin le toluène et on y ajoute peu à peu de l'acide azotique fumant, d'une densité de 1,475, jusqu'à ce que le toluène soit complètement dissout. On verse le mélange dans une grande quantité d'eau et on lave parfaitement le liquide huileux qui tombe au fond du vase, afin d'en enlever tout excès d'acide. Pour en séparer le *paranitrotoluène* solide, Rosenthiel (1) distille le mélange et fait cristalliser dans l'alcool la fraction qui passe au-dessus de 230° et qui se solidifie par refroidissement. D'après Mills, si l'on distille dans un courant de vapeur d'eau le produit brut de l'action de l'acide nitrique sur le toluène pur, il passe d'abord du toluène, puis un mélange de paranitrotoluène solide et d'orthonitrotoluène liquide. On peut séparer complétement ces deux isomères en maintenant pendant $^1/_2$ heure le mélange à 17° et filtrant ensuite rapidement à l'aide d'une trombe à eau ; l'orthonitrotoluène liquide pur, bout à une température constante et ne laisse plus déposer de cristaux par refroidissement.

Le paranitrotoluène se présente sous la forme de cristaux

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie cxx, 966.

blancs brillants fondant à 52° (1) et ayant pour point d'ébullition 240°. Il est presque insoluble dans l'eau, mais se dissout aisément dans l'éther, dans l'alcool et dans le nitrotoluène liquide.

Orthonitrotoluène. — Cette modification bout à 222° ; suivant Beilstein et Kuhlberg, on peut la préparer à l'état pur à l'aide du toluène bi-nitré, en convertissant ce dernier en nitrotoluidine que l'on soumet à l'action de l'acide nitreux par la méthode de Griess.

Outre les deux toluènes nitrés que nous venons de mentionner, il en existe une troisième modification connue sous le nom de *metanitrotoluène*. On prépare ce corps en transformant la toluidine solide en son dérivé acétylique, traitant ce dernier par l'acide nitrique fumant, purifiant le produit par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude, et finalement le décomposant par l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique. La nitrotoluidine ainsi obtenue donne du métanitrotoluène, lorsqu'on la traite, d'après le procédé de Griess, par de l'acide nitrique concentré, saturé d'acide nitreux. Le métanitrotoluène bout à 230°, et lorsqu'on le refroidit à l'aide d'un mélange réfrigérant, il se solidifie en une masse de cristaux ayant pour point de fusion 16°. D'après les résultats obtenus par Wroblevsky (2), il semblerait que cette modification se rencontre aussi en petite quantité dans le mélange de nitrotoluènes obtenu par l'action directe de l'acide nitrique sur le toluène.

Outre les toluènes mononitrés, on a obtenu plusieurs toluènes binitrés et un toluène trinitré, mais ces corps n'ont aucun intérêt technique et nous ne croyons pas qu'il soit utile de les décrire ici.

Toluidines. — La toluidine, C_7H_9Az ou $C_7H_7AzH_2$, présente

(1) En prenant la moyenne de 120 déterminations, Mills a trouvé pour point de fusion exact, 51°,41.

(2) *Zeitschrift für Chemic*, VII, p. 185.

trois modifications correspondant aux trois toluènes nitrés. On peut les préparer à l'aide de ces derniers par un traitement au fer et à l'acide acétique, semblable à celui qui sert à produire l'aniline.

La *paratoluidine* cristallise dans l'alcool étendu en larges tables incolores, peu solubles dans l'eau froide, mais se dissolvant plus aisément dans l'eau chaude. Elles sont aisément solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'aniline.

Leur point de fusion est de 198°.

L'*orthotoluidine* et la *métatoluidine* sont des liquides huileux, ayant tous deux pour point d'ébullition 197°. Bien que les deux bases se ressemblent extrêmement, les propriétés physiques de leurs sels sont fort différentes. La toluidine du commerce consiste principalement en un mélange, en proportions variables, d'orthotoluidine et de paratoluidine. Cela tient à ce qu'elle est préparée par le procédé de Béchamp, à l'aide des nitrotoluènes mélangés, préparés avec le toluène par une méthode semblable à celle qui sert à produire la nitro-benzine.

Aniline du commerce. — Le liquide connu dans le commerce sous le nom d'aniline, ne contient pas cette base à l'état de pureté ; c'est un mélange contenant des proportions variables d'aniline, de paratoluidine (solide) et d'ortholuidine (liquide). On y trouve aussi de petites quantités de métatoluidine, de nitro-benzine, d'odorine, etc., mais, pour la pratique, on peut considérer l'aniline commerciale comme un mélange d'aniline et de toluidine, ainsi que nous venons de le dire. Ces anilines se préparent à l'aide d'huiles de houille d'un point d'ébullition convenable. On traite ces huiles d'abord par l'acide azotique pour les convertir en dérivés nitrés, puis on réduit ces derniers par le fer et l'acide acétique. Il est évident que, comme les huiles de houille contiennent des proportions variables de benzine et de toluène, les produits obtenus contiendront également des proportions variables d'aniline et de toluidine. Pour distinguer les différentes qualités d'aniline que l'on rencontre dans le commerce, Reimann se sert de la distillation fractionnée.

Dans ce but, il introduit 100 c. du produit à essayer dans une cornue munie d'un thermomètre et chauffée au moyen d'un bain d'huile. A mesure qu'il distille, le liquide est reçu dans un cylindre étroit et gradué et on note le niveau tous les 5° C.

Comme terme de comparaison, il distille d'abord un échantillon d'aniline légère (1) (qu'il nomme *kuphaniline*), puis un échantillon d'aniline lourde (*baraniline*) ; enfin des mélanges de ces deux qualités en différentes proportions. Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

DEGRÉS centigrades	K 100 B 0	90 10	85 15	80 20	75 25	60 40	50 50	25 75	0 100
Au-dessous de 180°	8 1/2	7	2 1/2	5 1/2	7	»	7	5 1/2	»
180° — 185°	54	50	29 1/2	22	5 1/2	7	4 1/2	2 1/2	2
185 — 190	34	34	56 1/2	55 1/2	55 1/2	37	7 1/2	4 1/2	1 1/2
190 — 195	»	5	7 1/2	8 1/2	15	33	42	17	8
195 — 200	»	»	»	»	9	»	19	36	18
200 — 205	»	»	»	»	4 1/2	16	10	16	39
205 — 210	»	»	»	»	»	»	3 1/2	8	19
210 — 215	»	»	»	»	»	»	»	4 1/2	7
Résidu.	3 1/2	4	4	8 1/2	3 1/2	7	6 1/2	5	5 1/2

Pour déterminer alors la qualité d'un échantillon, il suffit de le distiller comme nous l'avons indiqué plus haut, et de comparer les résultats avec ceux qui sont consignés dans la table précédente.

Fuchsine (*Magenta ou Rouge d'aniline*). — Bien que cette matière colorante n'ait pas été découverte la première, elle est considérée, scientifiquement et commercialement, comme la lus importante des couleurs d'aniline ; elle est en effet le point

(1) Les termes, *légère* et *lourde* employés ici sont purement conventionnels ; la densité de ce que Reimann appelle aniline légère étant plus grande que celle de l'aniline lourde.

de départ d'un grand nombre d'autres couleurs. Natanson, en 1856, observa le premier la formation d'un rouge d'aniline en étudiant l'action exercée sur cette base par le chlorure d'éthylène. Deux ans plus tard, en 1858, Hofmann, en faisant agir le tétrachlorure de carbone sur l'aniline, vit se produire une magnifique coloration rouge. Mais c'est à Verguin qu'est dû le premier essai de préparation de ce rouge sur une grande échelle, en vue de l'application à la teinture. Le 8 avril 1859, il prit, conjointement avec MM. Renard frères, de Lyon, un brevet pour la fabrication d'une matière colorante rouge par l'action du bichlorure d'étain sur l'aniline. D'après ce procédé, on introduit 10 kilogr. d'aniline dans des vases en fer émaillés, d'une contenance d'environ 18 litres. On ajoute peu à peu 7 kilogr. de bichlorure d'étain anhydre, en ayant soin d'agiter continuellement le mélange. Lorsque tout le bichlorure a été ajouté, on porte le mélange à l'ébullition pendant vingt minutes ou une demi-heure.

La masse, d'abord jaune, devient alors presque noire ; comme elle est soluble dans l'eau, elle peut être employée telle quelle pour la teinture ; mais elle ne contient pas plus de 5 ou 6 % de rosaniline ; le reste est formé de chlorhydrate d'aniline et de sels d'étain. L'opération doit être faite sous une hotte à tirage, pour éliminer les vapeurs irritantes qui se produisent.

Le procédé par lequel Hofmann obtint du rouge d'aniline a été employé sur une grande échelle par MM. Gerber Keller, de Mulhouse, et aussi par MM. Mounet et Dury, de Lyon. Ces industriels chauffent en vase clos, à 176°, pendant quelques heures, trois parties d'aniline avec une partie de tétrachlorure de carbone. Il se produit alors une masse rouge-brun foncé que l'on purifie par un traitement analogue à celui que nous décrirons plus loin, quand nous parlerons du procédé à l'acide arsénique.

Un second mode de préparation du rouge d'aniline fut breveté en France le 29 octobre 1859, par MM. Gerber Keller, conjointement avec MM. Durant et Schlumberger. On chauffe

au bain-marie dix parties d'aniline et on ajoute peu à peu, en ayant soin d'agiter continuellement, sept ou huit parties de nitrate de mercure sec et en poudre très-fine. La masse prend bientôt une teinte brune et finalement se colore en rouge foncé ; en même temps le sel de mercure est réduit et le mercure se retrouve presque en totalité à l'état métallique.

Précédemment ce produit était livré tel quel au commerce, sous le nom d'*azaléine*, mais on peut le purifier par l'un ou l'autre des moyens en usage. Ce procédé qui est encore assez répandu en Allemagne, est sans doute, avec le procédé à l'acide arsénique, le moyen le plus économique de préparer la fuchsine ; mais les grands risques que fait courir aux ouvriers le caractère éminemment vénéneux des sels et des vapeurs de mercure, font souhaiter de le voir complétement abandonné.

Le procédé de MM. Lauth et Depoully consiste à chauffer à environ 154° un mélange d'une partie de nitrate d'aniline avec six ou huit parties d'aniline. On doit opérer avec une grande précaution, sans quoi la réaction se fait avec une telle violence que la masse s'enflamme.

Au bout de quelques heures, il se produit un corps rouge-violet foncé, contenant, outre la rosaniline, de la violaniline, de la mauvaniline, de la chrysotoluidine et d'autres couleurs. Le rendement en rosaniline est seulement de 7 à 8 % et la purification est très-difficile.

Mais la majeure partie de la fuchsine que l'on produit, non-seulement pour la teinture, mais encore pour la préparation des autres couleurs, est préparée à l'aide du procédé à l'acide arsénique, imaginé par M. Medlock et breveté par lui en janvier 1860. Un brevet français fut pris, le 1er mai de la même année par MM. Girard et de Laire. La fabrication de la fuchsine telle qu'elle se fait actuellement dans les grandes fabriques de matières colorantes est un procédé relativement simple. L'appareil employé se compose d'un grand pot de fonte placé dans un fourneau, dans lequel on peut aisément régler la chaleur. Ce vase est muni d'un agitateur que l'on peut manœuvrer à la

main ou à l'aide d'une disposition mécanique quelconque. L'agitateur est fixé au couvercle de l'appareil, de sorte que l'on peut, l'aide d'une grue, enlever à la fois le couvercle et l'agitateur. Le couvercle porte aussi un tube à angle droit pour la sortie des vapeurs ; ce tube peut être aisément isolé ou relié à un serpentin ; enfin le fond de la chaudière porte de grandes ouvertures, fermées d'une façon convenable et qui permettent de décharger l'appareil quand la réaction est terminée. Cette chaudière peut contenir environ 2250 litres ; on y introduit 800 kilogr. d'aniline commerciale et 1370 kilogr. d'une solution concentrée d'acide arsénique, contenant 72 % d'acide anhydre. L'aniline employée à cette opération doit contenir environ 25 % de toluidine ; car, bien que la rosaniline se forme, comme l'a montré Hofmann (Voir plus haut), par l'union d'une molécule d'aniline avec deux de toluidine, avec élimination de 6 atomes d'hydrogène, cependant la pratique a montré que l'on obtient de meilleurs résultats en employant un grand excès d'aniline.

Lorsque les matières premières ont été bien mélangées à l'aide de l'agitateur, on allume le feu et on porte peu à peu la température jusqu'à 180°. Au bout de quelque temps, l'eau commence à distiller, puis il passe de l'aniline mélangée d'eau, et enfin il ne distille plus que de l'aniline presque pure, et ne contenant que très-peu de toluidine ; l'opération dure, en général, environ huit ou dix heures et, pendant ce temps, il distille environ 750 litres de liquide qui se condensent dans le serpentin. Sur cette quantité, il y a environ 425 kilogr. d'aniline. La température ne doit à aucun moment dépasser 193°. Lorsque l'opération est terminée, on fait arriver de la vapeur par un tube destiné à cet usage, afin de chasser les dernières traces d'aniline et on ajoute de l'eau bouillante en quantité suffisante pour convertir le contenu de la chaudière en un liquide homogène. On fait alors écouler le liquide par les ouvertures placées à la partie inférieure de la chaudière et on le reçoit dans des réservoirs munis d'agitateurs ; on ajoute ensuite une nouvelle

quantité d'eau, dans la proportion de 1350 litres pour 300 kilog. de fuchsine brute et, en outre, 3 kilog. d'acide chlorhydrique ; on fait bouillir la masse, pendant 4 ou 5 heures, à l'aide de tuyaux de vapeur, en ayant soin de tenir les agitateurs constamment en mouvement et on obtient ainsi une solution de chlorhydrate, d'arsénite et d'arséniate de rosaniline; on filtre ce liquide au travers d'un tissu de laine, et, le portant de nouveau à l'ébullition, on y ajoute 360 kilog. de sel marin pour 300 kilog. de fuchsine brute. De cette façon, tous les sels de rosaniline se trouvent convertis en chlorhydrate, qui, étant presque insoluble dans la solution concentrée d'arséniate et d'arsénite de soude ainsi produite, se sépare et monte à la surface du liquide. En laissant refroidir la solution, et l'abandonnant à elle-même pendant quelque temps, il s'en sépare une nouvelle quantité de chlorhydrate de rosaniline. Pour purifier ce produit brut, on le lave avec une petite quantité d'eau, on le redissout dans de l'eau bouillante légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, on filtre et on fait cristalliser.

Bien que la majeure partie de la matière colorante produite dans cette méthode consiste en sels de rosaniline, il se forme en même temps d'autres matières colorantes, telles que la mauvaniline, la violaniline et la chrysotoluidine, qui, réunies, forment une proportion égale à celle de la rosaline. La plus grande partie de la mauvaline et de la violaniline, ainsi qu'une certaine quantité de chrysotoluidine, restent dans les résidus insolubles dans l'eau et se trouvent éliminées par la filtration. Le reste de la chrysotoluidine, étant plus soluble que la rosaniline dans les acides étendus, passe dans les liqueurs-mères acides de la cristallisation de la fuchsine. Quand l'opération est bien conduite, elle donne une quantité de chlorhydrate d'aniline pur égale à 28 ou 30 pour cent de l'aniline employée.

Outre le procédé de purification que nous venons de décrire en détail, quelques autres méthodes sont encore en usage. L'une d'elles, par une ingénieuse disposition, permet de dissoudre et de filtrer sous pression le produit brut. Dans une autre, on

extrait de suite la base libre à l'état cristallin, en traitant le produit brut par un lait de chaux bouillant ou par une solution bouillante de baryte ou de soude.

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que la fabrication du chlorhydrate de rosaniline. Bien que ce produit soit employé pour teindre directement, il ne peut servir à la préparation de la plupart des autres couleurs d'aniline. Nous avons donc à examiner les méthodes qui permettent de mettre la rosaniline en liberté, mais auparavant nous croyons devoir étudier la constitution chimique de cettte base, qui forme le point de départ des différentes couleurs d'aniline.

Rosaniline. — Hofmann a démontré d'une çon indiscutable que les différentes variétés de fuchsine, obtenues par les divers procédés mentionnés plus haut, sont toutes des sels d'une base incolore, à laquelle il a donné le nom de rosaniline et qui a pour formule $C_{20}H_{19}Az_3$. On peut obtenir aisément cette base en précipitant, par un excès d'ammoniaque, une solution de l'un quelconque de ses sels cristallisés que l'on rencontre dans le commerce. Il se produit un précipité cristallin rougeâtre et le liquide incolore laisse déposer par refroidissement une nouvelle quantité de cristaux, sous forme d'aiguilles et de tables incolores ayant pour formule $C_{20}H_{19}Az_3, H_2O$.

La rosaniline a une saveur amère; lorsqu'on la chauffe sous l'eau, elle fond, mais ne se dissout que faiblement; 1000 parties d'eau n'en dissolvent, en effet, que 3 parties. L'alcool bouillant, en dissout au contraire environ un pour cent. Elle est insoluble dans l'éther et la benzine, mais très-soluble dans l'aniline. Lorsqu'on la chauffe au-dessus de 130°, elle se décompose. La rosaniline est une triamine et peut s'unir avec un ou trois équivalents d'acide pour former deux séries de sels. Les sels monoacides, correspondant à la fuchsine ordinaire, sont des composés cristallisés stables, doués d'un éclat métallique vert brillant et solubles avec une belle teinte rouge dans l'eau et dans l'alcool; les sels tri-acides sont jaune-brun foncé et beaucoup plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que les sels monoacides correspondants.

Le *chlorhydrate de rosaniline*, $C_{20}H_{19}Az_3HCl$ cristallise en petites tables rhombiques, peu solubles dans l'eau. Le chlorhydrate tri-acide, $C_{20}H_{19}Az_3$ 3HCl, se présente sous forme d'aiguilles brunes qui, chauffées à 100°, perdent peu à peu leur acide et finissent par se convertir en sel mono-acide.

Le *picrate de rosaniline* est formé d'aiguilles rougeâtres irisées, très-peu solubles dans l'eau froide. L'*acétate de rosaniline*, $C_{20}H_{19}Az_3, C_2H_4O_2$, le plus beau des sels de rosaniline se rencontre quelquefois en brillants cristaux prismatiques d'un ou deux centimètres de longueur et doués d'un beau reflet métallique vert doré.

Lorsqu'on chauffe en tube clos avec de l'eau, à une température d'environ 225°, la rosaniline ou un de ses sels, il se forme de l'acide phénique et de l'ammoniaque et il se produit en outre une substance présentant les propriétés d'un acide faible, cristallisant en aiguilles rouges et ayant pour formule $C_{20}H_{17}Az_2O$, H_2O. Si, cependant, on se sert d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, la réaction est toute différente; la rosaniline se dédouble complètement en aniline et en toluidine. On arrive à un résultat analogue en chauffant la rosaniline avec de l'acide iodhydrique concentré.

Ainsi qu'on le verra plus loin, un, deux ou trois des atomes d'hydrogène de la rosaniline peuvent être remplacés par des radicaux alcooliques, tels que le méthyle, l'éthyle, le phényle, etc.; il se forme ainsi de nouvelles bases dont les sels constituent des matières colorantes bleues et violettes d'un merveilleux éclat et d'une grande intensité.

Lorsqu'on traite par un agent réducteur un sel quelconque de rosaniline, ce sel fixe deux atomes d'hydrogène et se décolore; il se transforme alors en un sel correspondant d'une nouvelle base qu'Hofmann a nommé *leucaniline*.

$$\underset{\text{Rosaniline.}}{C_{20}H_{19}Az_3} + H_2 = \underset{\text{Leucaniline.}}{C_{20}H_{21}Az_3}$$

On peut aisément préparer cette base à l'aide du chlorhydrate de rosaniline, en le traitant par du zinc métallique et un peu

d'acide chlorhydrique, ou mieux par le sulfhydrate d'ammoniaque : il se forme ainsi une masse jaune à l'aspect résineux ; on la pulvérise, on la lave complétement à l'eau et on la dissout dans une quantité aussi faible que possible d'acide chlorhydrique étendu. En ajoutant à cette solution de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient un précipité cristallin de chlorhydrate de leucaniline que l'on peut purifier en le dissolvant à plusieurs reprises dans très-peu d'eau et précipitant ensuite par l'acide chlorhydrique concentré. D'après Follenius, (1) on peut préparer la leucaniline au moyen de la rosaniline, en faisant bouillir cette dernière, jusqu'à décoloration complète, avec de l'eau et de la poudre de zinc. Par refroidissement, le liquide filtré laisse déposer la base à l'état cristallin.

Tous les sels de leucaniline cristallisent bien, et l'on peut aisément mettre cette base en liberté en précipitant l'un quelconque d'entre eux par l'ammoniaque. La leucaniline est peu soluble dans l'éther et dans l'eau bouillante, mais se dissout très-facilement dans l'alcool ou dans une solution aqueuse de son chlorhydrate ; ce dernier liquide la laisse déposer en magnifiques cristaux : une oxydation ménagée la convertit de nouveau en rosaniline.

Hydrocyanrosaniline. — $C_{21}H_{20}Az_4$. Hugo Müller a observé qu'en traitant l'acétate de rosaniline par le cyanure de potassium et l'alcool, il se forme une poudre d'un blanc jaunâtre ; cette poudre peut être dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu et précipitée ensuite par l'ammoniaque. La base se présente alors sous forme d'une poudre cristalline blanche, soluble dans l'alcool. Elle s'unit avec les acides pour former des sels incolores ; le chlorhydrate cristallise aisément en large prismes monoclines, très-solubles dans l'alcool.

Préparation de la rosaniline et de ses sels. — Sachant que la fuchsine n'est autre chose que du chlorhydrate de rosaniline, il est facile de voir que, si l'on traite cette matière colorante

---

(1) Moniteur scientifique, [3] I, 678.

par une base ayant pour l'acide chlorhydrique une plus forte affinité que la rosaniline, on mettra cette dernière en liberté. Dans l'industrie, on emploie dans ce but la chaux, la baryte, la soude caustique et quelquefois même l'ammoniaque. On dissout la fuchsine dans une quantité d'eau bouillante suffisante pour tenir en solution la totalité de la base libre et on ajoute un léger excès d'un alcali ou d'une terre alcaline. On fait bouillir le mélange pendant quelques heures, on filtre à travers un tissu de laine et on laisse refroidir; la rosaniline libre se dépose alors en magnifiques cristaux presque incolores.

Malheureusement, cependant, la rosaniline est peu soluble dans l'eau bouillante, de sorte qu'on est obligé d'employer de grandes quantités d'eau. On a obvié à cette difficulté, et facilité de beaucoup l'opération, par l'emploi d'un appareil qui permet de décomposer la fuchsine et de filtrer le liquide sous une pression de deux ou trois atmosphères. Lorsque le chlorhydrate de rosaniline est très-pur, il n'est pas nécessaire de filtrer; en présence d'une quantité convenable de soude caustique, la décomposition se fait, en quatre ou cinq heures, sous pression, dans une chaudière munie d'un agitateur. En laissant refroidir, on trouve la chaudière remplie d'une quantité de cristaux incolores, qui, recueillis et lavés, sont prêts à être convertis en sels de rosaniline.

L'acétate de rosaniline, connu dans le commerce sous le nom de *roséine*, est un des sels les plus importants de cette base; sa préparation ne doit être faite qu'avec de la rosaniline cristallisée et exempte de tout excès d'alcali. On prend 100 kilog. de base sèche et réduite en poudre et on les introduit dans des vases en fer émaillé chauffés à 70°, soit au bain-marie, soit à la vapeur; on ajoute peu à peu 20 kilog. d'acide acétique cristallisable bien exempt d'acides sulfureux ou sulfurique et l'on agite constamment, jusqu'à ce qu'on obtienne une masse homogène rouge-brique foncé, avec un reflet métallique vert. On ajoute alors 250 litres d'eau pour dissoudre l'acétate et on porte le mélange à l'ébullition pendant quelques minutes, puis on le

fait écouler dans une cuve pour le faire cristalliser. En quelques jours, le sel se dépose en magnifiques prismes dont le poids est sensiblement égal à celui de la rosaniline mise en œuvre. On doit avoir soin de ne pas prolonger trop longtemps l'ébullition parce que, dans ce cas, le liquide subit une modification telle qu'il ne se produit plus de cristaux.

Outre les méthodes déjà décrites, il y a encore quelques procédés permettant de préparer la fuchsine sans employer l'arsenic.

MM. Dale et Caro ont breveté, en 1860, un mode de préparation du rouge d'aniline, qui consistait à chauffer, à 180° environ, deux parties d'aniline avec deux parties de nitrate de plomb en poudre fine ; on ajoutait alors peu à peu une partie d'acide phosphorique, et l'on maintenait le tout, pendant deux ou trois heures, à la température indiquée, en ayant soin d'agiter continuellement.

MM. Laurent et Casthelaz ont préparé directement la fuchsine à l'aide de la nitro-benzine, en la mélangeant avec deux fois son poids de fer très-divisé et la moitié de son poids d'acide chlorhydrique concentré. Après avoir été abandonné à lui-même pendant 24 heures, ce mélange contient de l'aniline et du chlorure de fer. On chauffe alors; le chlorure de fer réagit sur l'aniline et produit du rouge d'aniline. On épuise la masse par l'eau et on précipite la matière colorante par une addition de sel marin. On a donné à cette variété de fuchsine le nom d'*erythrobenzine*. On la purifie en la dissolvant de nouveau et la précipitant une seconde fois.

Plus récemment Coupier, (1) a imaginé un procédé pour préparer la fuchsine sans employer l'acide arsénique ; il chauffe pendant quelques heures, à une température d'environ 205°, un mélange d'aniline pure, de nitro-toluène, d'acide chlorhydrique et d'une petite quantité de fer très-divisé. Le mélange pâteux se solidifie bientôt en une masse friable, ressemblant au rouge

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, [2] XI, 269.

d'aniline brut. On peut, dans ce procédé, substituer à l'aniline pure et au nitrotoluène de l'aniline commerciale et de la nitrobenzine. Dans l'un et l'autre cas, on épuise le produit par l'eau et on précipite la matière colorante par le carbonate de soude. Elle est identique avec la fuchsine obtenue par les autres procédés et peut être purifiée par la méthode ordinaire.

Coupier a préparé encore un autre rouge, auquel il a donné le nom de rouge de toluidine, ou *rosotoluidine*. On l'obtient en mélangeant 95 parties de nitrotoluène avec 65 parties d'acide chlorhydrique et ajoutant alors 67 parties de toluidine cristallisée et 7 ou 8 parties de chlorure de fer. On porte le tout, pendant trois ou quatre heures, à une température de 190°. Il se forme un produit similaire et peut être même identique, lorsqu'on chauffe à 455°, pendant quatre heures, 100 parties de toluidine liquide, 34 parties d'acide chlorhydrique et 160 parties d'une solution d'acide arsénique à 75 %. En remplaçant la toluidine par de la xylidine, on obtient des rouges analogues.

Le rouge de toluidine possède des propriétés très-voisines de celles de la fuchsine, mais la teinte qu'il communique aux tissus est un peu plus foncée et tire davantage sur le bleu. Ses sels sont aussi beaucoup plus solubles dans l'eau et donnent bien plus facilement, lorsqu'on les soumet à un traitement convenable, d'autres couleurs d'aniline et surtout des verts. Le rendement en matière colorante, fourni par un poids donné de matières premières, est aussi plus considérable. Ce rendement est en effet de 40 %, tandis que, pour le rouge d'aniline, il dépasse rarement 30 %.

En octobre 1872, M. E. C. Nicholson prit un brevet dans lequel il proposait de préparer la fuchsine en chauffant, à une température de 180 à 200°, un mélange de 3 parties d'aniline avec 1 partie d'acide azotique (densité 1,42) et 1 partie d'acide chlorhydrique (densité 1,16).

Jegel (1) a aussi employé un procédé très-peu différent,

---

(1) Chemisches Centralblatt 1784, p. 827.

consistant à saturer d'acide nitrique 1 partie d'aniline, ajouter ensuite 10 parties d'aniline saturées d'acide chlorhydrique et chauffer. On extrait la fuchsine de la masse par les procédés ordinaires.

La xylidine bouillant à 212°, lorsqu'on la mélange avec de l'aniline pure et qu'on la traite par l'acide arsénique, comme dans la préparation de la fuchsine, donne une magnifique matière colorante cramoisie, qui rivalise avec les sels de rosaniline. Elle colore la laine et la soie.

D'après Rosenthiel, (1) la fuchsine brute contient toujours une base isomère avec la rosaniline et qu'il nomme *pararosaniline*. Cette base semble être formée par l'union de l'aniline avec la paratoluidine ; elle diffère de la rosaniline en ce qu'elle est amorphe. Lorsqu'on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique, elle se décompose en aniline et en paratoluidine liquide, au lieu de donner naissance à de l'aniline et de la toluidine cristallisée.

La fuchsine a une remarquable affinité pour les tissus animaux, tels que la soie et la laine ; elle les teint sans l'intervention d'aucun mordant. Cette affinité est telle que, si l'on plonge dans une solution bouillante faible de fuchsine un fort écheveau de soie et qu'on le retire vivement, l'eau qui s'écoule de l'écheveau est complètement incolore, les fibres s'étant emparées de toute la matière colorante. Cette propriété rend très-difficile l'application de la fuchsine à la soie; on arrive difficilement à produire des teintes uniformes, surtout dans les couleurs claires. On a reconnu cependant que l'on peut surmonter cette difficulté en teignant dans un bain faible de savon contenant comparativement peu de matière colorante; de cette façon, la teinture se fait plus lentement et la teinte obtenue est plus régulière. Après avoir été complétement lavée, la soie teinte, qui a été assouplie par l'action de l'alcali du savon, est passée dans un bain faible d'acide acétique ou d'acide

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2] x, 192 et xi, 267.

tartrique, ayant pour but de lui rendre ce toucher dur qu'elle présente ordinairement. Ces remarques sont applicables aussi à la teinture de la soie avec d'autres couleurs d'aniline, telles que le violet d'Hofmann, le violet Britannia, etc.

Il est très-important, principalement lorsqu'on teint en pièces, que le bain ne contienne pas de particules de fuchsine non dissoute, qui s'attacheraient au tissu et produiraient des taches rouges. C'est pourquoi on a coutume d'introduire la fuchsine dans le bain sous forme de solution. Quelques teinturiers la dissolvent dans l'acide acétique, mais cela lui communique une teinte bleuâtre désagréable. Un procédé bien meilleur consiste à triturer la fuchsine avec de la glycérine, faire bouillir le mélange avec de l'eau et filtrer; on empêche ainsi complétement la production des taches et la glycérine n'a aucun effet fâcheux sur la couleur obtenue. D'autres opérateurs réduisent la fuchsine en poudre très-fine et l'additionnent d'alcool, de façon à en former une pâte claire; ils abandonnent ce mélange à lui-même pendant 16 ou 20 heures, y ajoutent une quantité convenable d'eau chaude, font bouillir quelques minutes et filtrent à travers un tissu de laine, en recueillant le liquide directement dans la cuve de teinture.

Dans la teinture de la laine par la fuchsine, le bain doit être en général plus chaud que pour la soie, et, comme les acides ou les alcalis attaquent cette fibre textile, la solution doit être neutre. Il faut de grands soins pour obtenir des teintes uniformes. Dans ce but, on n'introduit d'abord dans le bain qu'une partie de la quantité de matière colorante qui doit être employée; on forme ainsi un bain très-faible, dans lequel on manœuvre rapidement les pièces. On les enlève alors de la cuve, on ajoute de nouvelles matières colorantes, on y replonge les pièces et on manœuvre de nouveau. On répète cette opération jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la teinte voulue.

On se sert quelquefois, pour teindre les tissus de laine, d'une méthode très-simple. A l'un des coins de la cuve est fixé un filtre de laine en forme de poche et dont le fond plonge

d'une dizaine de centimètres dans la liqueur chaude. On pèse la quantité voulue de cristaux de fuchsine, on les noue dans un morceau de flanelle et on place ce nouet dans le filtre. La fuchsine se dissout lentement et se mélange avec le liquide de la cuve ; de cette façon, le bain n'est jamais trop concentré, ce qui est un point important. En outre, la solution ayant à traverser deux épaisseurs de flanelle, les particules de fuchsine solide ne peuvent se trouver en contact avec la pièce.



TISSU DE LAINE TEINT A LA FUCHSINE (1).

La fuchsine n'est pas employée seulement pour produire des rouges et des roses, mais encore pour obtenir différentes couleurs composées. On obtient un bel amaranthe sur laine avec la recette suivante : on dissout 1 once $^3/_4$ de fuchsine dans 1 livre de glycérine chaude et on filtre dans la cuve dans laquelle on a dissous 8 onces d'acide picrique et 4 onces de cristaux de soude. Ces quantités donnent une teinte foncée avec 10 kil. de laine.

---

(1) Cet échantillon et les neuf autres beaux spécimens de tissus de laine teints avec différentes couleurs d'aniline nous ont été obligeamment fournis par M. Gustave Schaeffer, de la maison H. Haeffely et Cie, Chateau de Pfastadt, près Mulhouse.

Le procédé d'impression de la fuchsine sur soie ou sur laine est excessivement simple. Il suffit d'épaissir, avec de la gomme du Sénégal, une solution assez concentrée de cette matière colorante; on imprime alors, on sèche et on vaporise environ pendant $^1/_2$ heure. On lave ensuite et on finit les pièces par les procédés ordinaires.

Bien que les couleurs d'aniline aient une forte affinité pour les matières animales, elles ne communiquent aux fibres végétales qu'une teinte fugitive, qu'un lavage enlève facilement. En outre les mordants d'alumine et d'oxyde d'étain que l'on emploie avec la garance et les bois de teinture ne peuvent, dans ce cas, être d'aucune utilité, en raison de leur nature basique. On a par suite éprouvé beaucoup de difficultés à appliquer ces matières colorantes à la teinture et à l'impression du coton.

Pour teindre le coton, on choisit un mordant dont la nature varie, suivant que le tissu est composé entièrement de coton ou que c'est un tissu mixte. En ce qui concerne le coton pur, soit en écheveaux, soit en pièces, on le prépare comme pour la teinture en rouge Turc; ou on le soumet à un traitement imaginé par Perkins et Pullar. On le plonge d'abord, pendant une heure ou deux, dans une décoction de noix de galles, de sumac, de myrobolans ou de toute autre substance riche en tannin; on laisse égoutter et on manœuvre, pendant une heure ou deux, dans une solution faible de stannate de soude. Finalement, on passe en bain d'alun ou d'acide sulfurique étendu et on rince dans l'eau froide. Le coton ainsi préparé a une couleur jaune pâle et se teint à froid dans un bain de fuchsine. On peut obtenir également sur coton une teinte très-bon teint en le manœuvrant dans une solution de sous-acétate de plomb, puis dans un bain de savon faible.

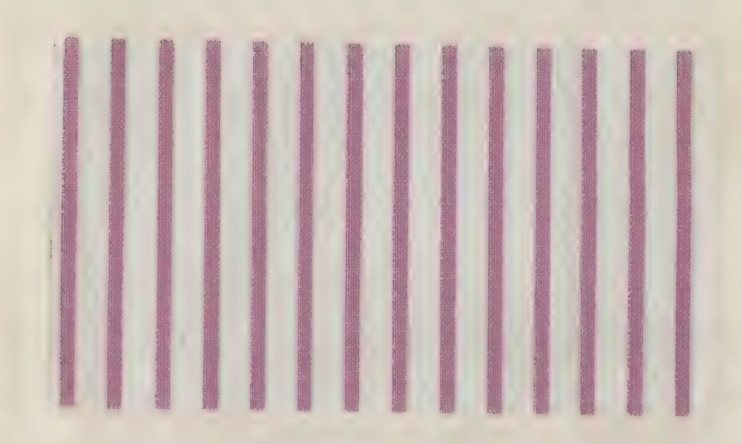
Lorsqu'on teint des pièces dont la chaîne est coton et la trame laine, le procédé de mordançage est un peu différent. On plonge d'abord dans une décoction de matières tannantes, puis on manœuvre dans un bain de sel d'étain, on lave et on teint.

On peut imprimer sur calicot avec la fuchsine ou toute autre

couleur d'aniline, en mélangeant la solution colorée avec de l'albumine ou de la caséine et l'épaississant par le procédé ordinaire avec de l'amidon ou de la gomme. D'après le procédé de MM. Perkin et Schultz, qui donne d'excellents résultats, on imprime d'abord la matière colorante avec un mélange épaissi d'arsénite de soude et d'acétate d'alumine. Les proportions sont les suivantes :

Acétate d'alumine à 20° B.	1 lit.
Arsénite de soude.	80 gr.
Fuchsine.	16 gr.

On vaporise pendant une heure, on passe en bain de savon, et on rince à l'eau pure. Par cette méthode on obtient des teintes fort brillantes avec presque toutes les couleurs d'aniline.



FUCHSINE SUR COTON (1).

On peut obtenir, sur coton, une belle teinte pourpre, en plongeant les pièces pendant deux heures dans un bain chaud contenant 1500 gr. de curcuma, et 500 gr. de sumac. On ajoute 500 gr. d'acide sulfurique, on manœuvre les écheveaux dans

(1) Cet échantillon et les autres beaux spécimens de couleurs d'aniline imprimées sur coton, sont dus à l'obligeance de M. Horace Kœchlin, de Wesserling, Alsace.

le mélange, puis on lave. Le coton ainsi mordancé a une couleur jaune et se teint en pourpre dans un bain de fuchsine.

Adultérations de la fuchsine. — La présence dans la fuchsine des matières colorantes étrangères, telles que la violaniline, la mauvaniline et la chrysotoluidine, peut être mise en évidence de la façon la plus simple. Il suffit de dissoudre l'échantillon suspect dans une très-petite quantité d'alcool, d'étendre cette solution d'un peu plus que son volume d'eau et de placer ensuite une goutte du liquide sur un morceau de papier à filtrer blanc. La tache formée par l'action capillaire du papier présentera des zônes de tons différents si la fuchsine n'est pas pure. Ce procédé si simple peut être appliqué également à l'essai des bleus et des violets d'aniline.

Comme dans le cas des matières colorantes dérivées de la garance, le meilleur moyen d'essayer la fuchsine, tant au point de vue de la masse produite qu'à celui de la quantité de principe colorant qu'elle renferme, consiste à teindre une étoffe de laine comparativement avec l'échantillon à essayer et avec une fuchsine de qualité connue.

La fuchsine cristallisée est quelquefois additionnée d'une certaine quantité de sucre préalablement coloré avec la fuchsine elle-même. En étendant un pareil échantillon sur une feuille de papier blanc et en l'exposant à la lumière solaire, on reconnaît aisément les cristaux de sucre, parce que leurs arêtes paraissent beaucoup plus claires que celles des cristaux de fuchsine. Si l'on enlève alors ces cristaux de sucre, et qu'on les lave à l'alcool, ils deviennent incolores et l'odeur de caramel qu'ils répandent lorsqu'on les chauffe suffit à caractériser leur nature. On peut déterminer la proportion de sucre ainsi introduite, en lavant à l'alcool absolu un poids connu de l'échantillon, jusqu'à ce qu'il soit sensiblement incolore, faisant sécher l'échantillon et le pesant. Il est plus exact cependant de dissoudre dans l'eau chaude un certain poids de la matière colorante et de précipiter la rosaniline, sous forme de picrate, à l'aide de l'acide picrique. On précipite ensuite la solution jaune par le sous-acétate de

plomb, on élimine l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré et on dose le sucre à l'aide du polarimètre.

On rencontre dans le commerce d'autres rouges d'aniline que la fuchsine; les plus importants sont la safranine, la géranosine, le ponceau et l'écarlate d'Ulrich.

La *Safranine* est une matière colorante rose vif; suivant Mène, on la prépare commercialement en traitant les huiles lourdes d'aniline successivement par l'acide nitreux et par l'acide arsénique, ou bien on chauffe deux parties d'aniline avec une partie d'acide arsénique et une partie de nitrate alcalin pendant quelque temps à 95° ou 100°. On épuise le produit à l'eau bouillante, on neutralise par un alcali, on filtre et on précipite la matière colorante par le sel marin. On rencontre cette couleur dans le commerce, soit à l'état de pâte, soit sous forme de poudre jaune rougeâtre contenant le chlorhydrate de safranine mélangé de carbonate de chaux et de sel commun. En traitant ce produit par l'eau bouillante, filtrant et acidulant la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, il se dépose par refroidissement une matière cristalline qui, après plusieurs cristallisations analogues, ne laisse plus de résidu à la calcination. Il est nécessaire d'ajouter au liquide filtré de l'acide chlorhydrique, parce qu'autrement la cristallisation fait perdre au sel une partie de son acide et le produit devient plus soluble.

Le *chlorydrate de safranine* pur, $C_{21}H_{20}Az_4,HCl$, se présente sous forme de cristaux ténus de couleur rougeâtre, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et colorant ces liquides en rouge-jaune vif. On peut obtenir la safranine libre en décomposant par l'oxyde d'argent la solution de son chlorhydrate et en évaporant le liquide rouge foncé ainsi obtenu. Cette base est formée de cristaux rouge-brun très-solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Hofmann et Geyger (1), qui ont étudié avec soin cette question, ont reconnu que la safranine ne peut être préparée, ni

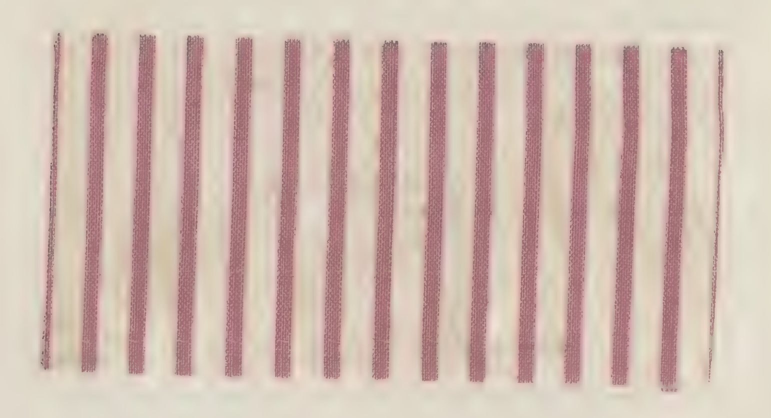
(1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. v, 526.

avec de l'aniline pure, ni avec de la toluidine pure, ni avec un mélange des deux. Elle dérive au contraire de la toluidine liquide bouillant à 198°. Les réactions sont les suivantes :

$$3C_7H_9Az + HAzO_2 = C_{21}H_{24}Az_4 + 2H_2O$$
$$C_{21}H_{24}Az_4 + O_2 = C_{21}H_{20}Az_4 + 2H_2O$$

L'action de l'acide nitreux produit d'abord le composé $C_{21}H_{24}Az_4$ que l'action de l'agent oxydant convertit ensuite en safranine. MM. Hoffmann et Geyger ont reconnu, cependant, que lorsque l'on emploie l'acide arsénique comme oxydant, la safranine est mélangée d'une grande quantité de produits secondaires. On peut éviter cette formation jusqu'à un certain point en substituant l'acide chromique à l'acide arsénique.

La réaction la plus caractéristique de la safranine est le changement de couleur que fait subir à ses solutions l'acide



SAFRANINE.

sulfurique ajouté peu à peu. La teinte devient d'abord violette, puis passe au bleu, au vert foncé et enfin au vert clair; en étendant d'eau la solution on observe les mêmes changements, mais en ordre inverse.

On peut imprimer la safranine en épaississant la pâte avec 20 parties du mélange suivant :

Solution type d'acétate d'alumine.	$4^{lit},5$
Eau.	$4^{lit},5$
Amidon.	900^{gr}.

On fait bouillir et on ajoute $1/2$ litre de solution type d'acide arsénique.

La solution type d'acétate d'alumine est le liquide clair obtenu en précipitant, par 3 kilog. d'acétate de plomb, 2 kil. $1/2$ d'alun dissous dans $4^{lit},5$ d'eau et laissant ensuite reposer.

La solution type d'acide arsénique se prépare en faisant bouillir $4^{lit},5$ de glycérine avec 2 kilog. d'acide arsénieux, jusqu'à complète solution et filtrant ensuite.

Après impression, on vaporise une demi-heure.

La safranine remplace aujourd'hui, pour la teinture de la soie, le carthame ou la carthamine, elle n'exige aucun mordant.

Géranosine. — Cette matière colorante est un beau ponceau dérivé de la rosaniline à l'aide d'un procédé imaginé par Luthringer. Pour la préparer, on dissout 1 kilog. de fuchsine dans 850 lit. d'eau bouillante, on laisse refroidir à 45° et on ajoute 4 kilog. de nitrite de chaux ou de baryte, dissous dans 31 lit. d'eau. (on peut substituer au nitrite du peroxyde de barium). Dès que les deux liquides sont complètement mélangés, on y ajoute encore, 10 kilog. d'acide sulfurique concentré. Le mélange devient immédiatement jaune, puis se décolore presque aussitôt. On le sépare par filtration du sulfate de baryte précipité et on le porte peu à peu à l'ébullition. Il se colore alors en rouge vif ; on maintient l'ébullition pendant deux ou trois minutes, on laisse refroidir et on précipite la matière colorante par le sel marin.

Ponceau. — Cette matière colorante est fabriquée par MM. Brooke, Simpson, et Spiller, à l'aide d'un procédé secret. C'est un rouge très-brillant, conservant sa couleur à la lumière artificielle. Le ponceau teint la laine et la soie sans mordant. La seule précaution que l'on doive prendre est d'ajouter la

couleur peu à peu au bain et de manœuvrer lentement jusqu'à ce qu'on ait atteint la teinte voulue. L'addition d'un peu d'ammoniaque fait varier la nuance obtenue.

Cerise. — Ce nom représente une couleur fabriquée par Knosp de Stuttgard, à l'aide des résidus de fuchsine ; c'est probablement un mélange de rosaniline et de chrysotoluidine. On la précipite en ajoutant du carbonate de soude aux liqueurs mères obtenues dans la fabrication de la fuchsine, après que la couleur a été précipitée par le sel marin. La cerise teint la laine et la soie en écarlate.

Écarlate d'Ulrich. — Cette substance est un composé obtenu par une oxydation partielle de la fuchsine. Pour la préparer, on dissout trois parties de nitrate de plomb dans aussi peu d'eau qu'il est possible, on mélange cette solution avec quatre parties d'acétate de rosaniline en poudre et on évapore le tout à siccité, à une douce chaleur. On chauffe alors peu à peu la masse à une température de 150 à 200°, ce qui lui communique une teinte violette. Aussitôt que le produit est refroidi on l'épuise, à l'ébullition par de l'acide sulfurique très-étendu. On neutralise la solution, on la filtre encore bouillante et on précipite la couleur à la manière ordinaire par le sel marin.

Cet écarlate donne une matière colorante rose quand on la chauffe sous pression avec de l'alcool et de l'iodure d'éthyle ou de méthyle, comme dans le procédé de préparation du violet d'Hofmann. On la purifie comme cette couleur.

CHAPITRE XIII.

VIOLETS D'ANILINE. — BLEUS D'ANILINE.

Violets d'aniline. — Le plus important de ces principes colorants, au point de vue scientifique est le mauve ou violet d'aniline découvert par M. W. H. Perkin et breveté par lui en août 1856 (1).

Non-seulement ce corps est la première couleur d'aniline qui ait été employée dans la pratique, mais il possède en outre un brillant et une beauté de ton, qui attirèrent, dès l'abord l'attention générale et engagèrent les investigateurs à pousser avec activité l'étude des dérivés de l'aniline. Le résultat de ces recherches fut la fondation d'une nouvelle branche d'industrie qui a pris aujourd'hui une extension considérable et comprend non-seulement la préparation des couleurs d'aniline, mais encore la fabrication de l'alizarine artificielle.

La découverte de M. Perkin a été racontée par lui-même de la façon suivante devant la Société des Arts de Londres :

« Les chimistes ont toujours cherché à reproduire artificiellement les composés naturels, et ils y sont parvenus dans bien des cas. C'est en cherchant à résoudre une de ces questions que j'ai découvert le *mauve.* Je cherchais à convertir une base artificielle en l'alcaloïde naturel connu sous le nom de quinine, mais l'expérience, au lieu de me donner de la quinine incolore, produisit une poudre rougeâtre. Pour me rendre compte de ce résultat singulier, j'opérai alors sur une base de constitution plus simple, l'aniline, et, dans ce cas, j'obtins un produit parfaitement noir ; ce produit, purifié et desséché, puis mis en diges-

---

(1) N° 1984.

tion avec de l'alcool, fournit la matière colorante à laquelle j'ai donné le nom de mauve. »

Cette matière colorante se prépare par l'action des agents oxydants sur une solution aqueuse d'un sel d'aniline. La nature de l'aniline est un point fort important, car on a trouvé que celle qui donne les meilleurs résultats pour la préparation de la fuchsine ne convient nullement à la fabrication du mauve. Le mode de préparation généralement adopté est celui qui fut imaginé à l'origine par Perkin :

On étend 54 kilog. d'acide sulfurique avec 2 kilog. d'eau et, après refroidissement, on verse peu à peu le mélange dans 100 kilog. d'aniline au degré convenable, en ayant soin d'agiter constamment. Lorsque tout l'acide a été ajouté, on chauffe en continuant l'agitation afin de rendre la masse homogène et on laisse refroidir. On dissout alors 140 kilog. de bichromate de potasse dans la plus petite quantité d'eau possible, on incorpore bien cette solution dans le mélange et on abandonne le tout à lui-même pendant 24 heures. Au bout de ce temps, le liquide, qui d'abord était trouble, est devenu complétement clair, et la matière colorante impure se trouve au fond de la cuve sous forme de précipité noir ; on soutire le liquide surnageant et on lave complètement deux ou trois fois le précipité en l'agitant avec de l'eau bouillante, puis on le lave à l'acide sulfurique étendu et finalement à l'eau froide. On extrait la matière colorante du précipité en le traitant environ pendant 3 heures par l'eau bouillante, décantant et filtrant ; on répète le procédé jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus de matière colorante. A la solution aqueuse ainsi obtenue on ajoute un alcali ou un carbonate alcalin, pour précipiter la base de la matière colorante, la *mauveine ;* on recueille cette dernière, on la lave à l'eau chaude et on la dissout dans une quantité convenable d'acide acétique. Pour l'avoir à un degré suffisant de pureté, il faut répéter plusieurs fois le procédé de solution, précipitation et lavage.

Dans les premiers temps que l'on préparait le mauve, on purifiait le produit brut en le lavant et le desséchant et le trai-

tant ensuite, en vase clos, par de l'huile de naphte bouillante, pour enlever les impuretés résineuses. Après cela, on l'épuisait par l'alcool étendu, on distillait la solution alcoolique et il restait dans la cornue une solution aqueuse de la matière colorante. On filtrait cette solution et on la précipitait par la soude caustique. L'emploi de dissolvants coûteux dont une partie se trouvait perdue, et, d'un autre côté, le danger d'opérer sur des liquides inflammables ont fait abandonner ce procédé pour le remplacer par celui que nous venons de décrire.

En dissolvant le mauve purifié dans un mélange bouillant d'alcool et d'acide acétique, on obtient une solution qui dépose l'acétate de mauveine à l'état cristallisé. Il suffit d'une ou deux cristallisations pour purifier ce sel ; il présente alors un reflet vert métallique. On le rencontre quelquefois dans le commerce sous cette forme, mais plus généralement en pâte ou en solution, parce que les cristaux coûtent cher et n'offrent aucun avantage au consommateur.

La *mauveine*, $C_{26}H_{24}Az_4$, contrairement à ce qui a lieu pour la rosaniline, n'est pas incolore, mais d'un violet mat. On peut l'obtenir aisément en dissolvant dans l'alcool bouillant un de ses sels purs et additionnant ce liquide d'un léger excès de solution alcoolique de potasse. Par refroidissement la base se dépose en cristaux noirs brillants, ressemblant assez à ceux de fer spéculaire. La mauveine est une base très-puissante ; elle déplace l'ammoniaque de ses combinaisons. Elle est presque insoluble dans la benzine et dans l'éther, mais se dissout jusqu'à un certain point dans l'alcool, en donnant une solution bleu-violet ; l'addition d'un acide transforme immédiatement cette couleur en pourpre foncé par suite de la formation d'un sel de mauveine.

Le sulfate et le chlorhydrate de mauveine peuvent tous deux être obtenus à l'état cristallin ; le premier est le violet d'aniline primitif, produit par l'action du bichromate de potasse sur le sulfate d'aniline. Les sels de mauveine sont généralement très-hygroscopiques ; ils sont peu solubles dans l'eau froide, un peu

plus solubles dans l'eau bouillante, et très-solubles dans l'alcool et dans l'esprit de bois.

Lorsqu'on la soumet à l'action de l'hydrogène naissant, la mauveine absorbe une certaine quantité de cet élément et se convertit en une nouvelle base dont les sels sont incolores ou presque incolores.

On met aisément en évidence cette propriété en faisant bouillir une solution alcoolique de mauve avec quelques lamelles de zinc dans un tube imparfaitement clos ; la couleur violette de la solution passe peu à peu au jaune. Exposée à l'air, cependant, cette liqueur revient rapidement à sa teinte primitive.

Perkin a trouvé que, dans la production du mauve ou violet d'aniline, il se forme toujours une petite quantité d'une autre matière colorante, donnant de belles teintes roses ou cramoisies, semblables à celles du carthame. Cette matière colorante ne se produit néanmoins qu'en faible quantité. Lorsqu'elle est pure, elle cristallise en petits prismes à reflet vert doré. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool et donne des solutions remarquables par leur fluorescence. Cette propriété est portée à un tel point que, sous un certain jour, le liquide, bien que limpide, semble trouble.

La *phœnicine* est un rouge ponceau, découvert par Willm en 1861. Il le prépara en faisant bouillir, avec du peroxyde de baryum, une solution acétique de mauveine jusqu'à ce que la teinte rouge fût complétement développée. La matière colorante peut être isolée du produit brut tout en décantant le liquide, le neutralisant par le carbonate de soude, filtrant et précipitant par le sel marin.

Il est assez probable que ce rouge est identique avec celui décrit par Delvaux, comme résultant de l'action de l'acide chromique sur l'aniline, et préparé d'après le procédé suivant : on dissout une partie d'acide chromique dans 20 parties d'eau et on ajoute 1 partie d'aniline. Au bout de 24 heures, il s'est formé un précipité noir ; on l'épuise par l'eau bouillante, on filtre la solution et on la rend alcaline en l'additionnant d'ammoniaque.

Le violet d'aniline se précipite et il reste en solution une matière colorante rouge.

Le mauve a été aussi fabriqué en France par l'action de l'hypochlorite de chaux sur une solution d'un sel d'aniline. Perkin a étudié cette question et a reconnu que la teinte bleue observée autrefois par Runge dans la réaction de l'hypochlorite de chaux sur l'aniline est due, non pas au mauve, mais à un principe bleu particulier. Si on mélange une solution d'aniline avec une solution d'hypochlorite de chaux, le liquide se trouble peu à peu, par suite de la formation d'un précipité bleu indigo très-divisé. Une addition de sel marin précipite ce nouveau corps. Il est encore cependant très-impur et doit être traité par l'éther ou la benzine pour lui enlever des principes résineux bruns. Le bleu de Runge, ainsi préparé, est un corps solide qui se dissout dans l'alcool avec une belle couleur bleue, et teint la soie en bleu ; il est cependant très-instable; à la température ordinaire, la teinte de sa solution alcoolique passe au violet en un jour ou deux ; à chaud le changement est immédiat. Le même effet se produit sur les tissus teints. Dans le procédé de fabrication adopté en France, on soumet le produit à l'ébullition pour le convertir en mauve. D'après le brevet de MM. Depouily et Lauth, pris en juin 1860, le précipité formé par l'addition d'une solution d'hypochlorite de chaux à une solution d'aniline est lavé à l'eau acidulée, dissous dans l'acide sulfurique concentré, et reprécipité par l'eau.

Le rendement est dit-on plus élevé par cette méthode que par celle de Perkin, mais les teintes obtenues à la teinture ne sont pas si pures.

Environ à la même époque, plusieurs autres brevets furent pris pour la préparation du violet d'aniline par l'action de différents agents oxydants sur l'aniline. En janvier 1860, M. Kay proposa de préparer le mauve en chauffant à 100° une solution de sulfate d'aniline avec du peroxyde de manganèse et précipitant, après réaction, la matière colorante par un alcali.

M. C. Greville Williams prit également un brevet pour la pro-

duction d'une couleur violette par l'oxydation de l'aniline au moyen du permanganate de potasse, et, dans la deuxième moitié de l'année 1859, M. David Price breveta un procédé de préparation du violet d'aniline par l'ébullition d'une solution contenant une molécule de sulfate d'aniline avec deux de peroxyde de plomb ; on filtrait la liqueur colorée ainsi obtenue, on la concentrait par évaporation, et, après une seconde filtration, on la précipitait par un alcali. Suivant Dolfus (1), MM. Franc et Cie, de Lyon, et MM. Grüner et Cie de Glauchau ont réussi, en 1859, à obtenir un violet rougeâtre en traitant par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique une solution de fuchsine dans l'esprit de bois. Ce procédé, d'abord tenu secret, fut plus tard rendu public. La nature de la réaction qui se produit dans la formation de cette couleur n'a pas été déterminée, mais c'est un fait bien connu que si l'on dissout la fuchsine dans l'esprit de bois, elle donne sur les tissus une teinte beaucoup plus bleue que lorsqu'on emploie comme dissolvant l'eau ou l'alcool ordinaire.

En mai 1860 (2), MM. Dale et Caro brevetèrent un mode de préparation du violet d'aniline, différant de celui de M. Perkin, en ce que l'agent oxydant employé était le chlorure de cuivre. Dans ce procédé, on mélange un équivalent d'un sel neutre d'aniline avec six équivalents de chlorure de cuivre, on dissout le mélange dans l'eau (30 fois le poids du sel d'aniline) et on fait bouillir le tout pendant trois ou quatre heures. On obtient un précipité foncé que l'on purifie à peu près comme le produit obtenu par la méthode de Perkin. On peut substituer au chlorure de cuivre un mélange à équivalents égaux de sel marin et de sulfate de cuivre.

En janvier 1861, M. Girard prit un brevet pour la préparation du *violet impérial* en chauffant, pendant quelques heures, à 168°, un mélange à poids égaux de fuchsine et d'aniline. Une

---

(1) Wagners's Jahres bericht, xx,, 794.
(2) N° 1307.

fois lavée à l'eau et à l'acide chlorhydrique, pour enlever les matières premières inaltérées, la masse violette obtenue dans cette réaction est prête à être employée en teinture. Elle est soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'esprit de bois. Cette matière colorante a été longtemps regardée comme une combinaison de fuchsine et de bleu d'aniline ; mais Hofmann a démontré qu'elle consiste en un mélange de sels de *monophénylrosaniline*, $C_{20}H_{18}(C_6H_5)Az_3$, et de *diphénylrosaniline*, $C_{20}H_{17}(C_6H_5)_2Az_3$, identiques avec ceux que l'on obtient dans la fabrication du bleu d'aniline, quand on n'a pas employé une quantité suffisante d'aniline.

Les sels de *monophénylrosaniline* sont d'un rouge violacé. On peut les préparer comme il suit : on mélange 40 kilog. d'aniline avec 10 kilog. de sulfate ou de chlorhydrate de rosaniline, tous deux parfaitement secs et on les chauffe doucement, pendant une demi-heure, dans un appareil semblable à celui qui sert à la fabrication de l'aniline, puis on élève la température, mais sans la laisser jamais dépasser 190°. Toutes les cinq minutes, on s'assure de la marche de la réaction en prélevant, à l'aide d'une tige de verre, une petite portion du mélange et la déposant sur une plaque de porcelaine où on la mêle avec un peu d'alcool et d'acide acétique. On interrompt l'opération aussitôt que la couleur produite sur la plaque est d'un rouge violet pur et, lorsque le contenu du vase est suffisamment refroidi, on le verse, en filet très-mince, dans une solution acidulée de sel marin, dans laquelle se trouve un agitateur en mouvement. On obtient ainsi une poudre impalpable ; on la purifie en la lavant avec soin, d'abord avec une solution salée semblable à la première, puis avec de l'eau pure ; on l'exprime ensuite, on la dessèche à une basse température et on la livre au commerce. Un autre mode de purification consiste à verser la matière dans la benzine, dissoudre le précipité dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique et étendre la solution d'une grande quantité d'eau. La matière violette se trouve alors précipitée, tandis que la fuchsine inaltérée reste en solution.

Les sels de *diphénylrosaniline* sont d'une teinte beaucoup plus bleue que les composés monophényliques correspondants. Le mode de préparation est très-analogue, mais l'opération dure plus longtemps et on emploie de l'acétate de rosaniline au lieu de sulfate ou de chlorhydrate : 10 kilog. d'acétate pour 20 kilog. d'aniline donnent de bons résultats. On verse le produit de la réaction dans environ 360 lit. d'alcool, on acidule le liquide par l'acide chlorhydrique et on précipite la matière colorante violette au moyen d'une solution saturée de sel marin. Il suffit ensuite de laver une fois ou deux avec de l'eau acidulée et finalement avec de l'eau pure.

Pour préparer ces violets phényliques, Levinstein emploie 100 parties de fuchsine, 100 d'aniline et 25 d'acétate de soude, pour les teintes rouges ; et 3 parties d'aniline contre 1 de fuchsine pour les tons bleus. Dans la préparation des violets très-bleus, on emploie souvent le savon, en prolongeant le chauffage pendant un temps considérable. On obtient de bons résultats avec un mélange composé de 100 parties d'aniline, 300 de fuchsine, 75 d'acétate de soude et 66 de savon blanc. On enlève l'excès d'aniline en faisant bouillir le produit avec de l'acide chlorhydrique très-dilué. La matière colorante flotte à la surface, on l'enlève avec des écumoires, on la lave, on la dessèche et on la réduit en poudre.

Ces violets sont solubles dans l'alcool, l'acide acétique et la glycérine ; mais leur emploi est comparativement limité depuis la découverte du violet d'Hofmann et du violet de Paris qui sont des sels de rosaniline méthylés ou éthylés.

En 1862, M. C.-C. Nicholson prit un brevet pour la fabrication d'un violet d'aniline (*Regina purple*) par le procédé suivant : « Je prends la matière colorante, telle qu'elle est fournie par l'aniline ou ses homologues, et, sans la mélanger d'aniline ni d'aucun de ses homologues, je la chauffe avec précaution, dans un appareil convenable, à une température comprise, de préférence, entre 200° et 216°. La matière prend rapidement l'aspect d'une masse demi-solide et la couleur rouge se trouve

transformée en une substance foncée, avec dégagement d'ammoniaque. Je préfère ensuite épuiser cette masse par l'acide acétique, en employant une quantité de cet acide à peu près égale au poids de matière colorante rouge employée, et j'étends cette solution acide avec assez d'alcool pour faire une teinture d'une force suffisante pour le commerce ; la solution obtenue est d'un violet foncé et peut être employée directement pour la teinture.

Le *violet de Kopp* se prépare en broyant du tannate de rosaniline avec trois ou quatre fois son poids d'esprit de bois, de façon à en faire une pâte, et ajoutant $\frac{1}{20}$ de son volume d'acide nitrique ou chlorhydrique ou même d'une solution alcoolique saturée d'acide chlorhydrique. Le mélange, d'abord rouge, prend peu à peu une teinte violette, qui, avec le temps, devient de plus en plus caractérisée et passe ensuite presque au bleu pur. En réglant convenablement la quantité d'acide employée, on peut obtenir toutes les teintes voulues. Quand le produit est sec, il suffit d'un lavage à l'eau pour enlever l'excès d'acide ; on peut alors livrer la couleur au commerce. Il faut, pour l'appliquer, la dissoudre dans l'alcool ou l'esprit de bois et étendre d'eau cette solution.

On peut aussi obtenir un violet mélangé de bleu de Prusse et d'autres matières étrangères en faisant bouillir, pendant une $\frac{1}{2}$ heure, un mélange à équivalents égaux de ferricyanure de potassium (prussiate rouge), et d'un sel d'aniline, dissous dans 20 parties d'eau. Le ferricyanure de potassium reste en solution et il se produit un précipité que l'on traite d'abord par l'huile de houille pour enlever les matières résineuses brunes, puis on épuise par l'alcool bouillant la matière colorante violette.

Mauvaniline et *violaniline*. — Nous avons déjà fait remarquer que, dans la préparation de la fuchsine, il se produit trois autres matières colorantes : la mauvaniline, la violaniline et la chrysotoluidine, qui, en majeure partie, restent insolubles quand on traite par l'eau la fuchsine brute. Ces résidus forment presque la moitié de la totalité des produits de la réaction ; ces

corps étaient précédemment regardés comme inutiles, mais Paraf et plus tard Girard et de Laire réussirent à séparer les bases et à les rendre applicables en teinture. Dans ce but, on fait bouillir d'abord le résidu avec de la soude caustique pour mettre les bases en liberté ; on traite alors ces dernières par l'acide chlorhydrique étendu qui dissout la chrysotoluidine et la mauvaniline et laisse la violaniline insoluble. En ajoutant du sel marin à la solution chlorhydrique, on précipite le chlorhydrate de mauvaniline, tandis que la chrysotoluidine reste en solution. On peut obtenir la mauvaniline sous forme de cristaux ayant pour formule $C_{19}H_{17}Az_3H_2O$; ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Les sels de mauvaniline sont solubles dans l'eau et communiquent aux tissus de belles teintes rouge-violet. Les couleurs produites par la violaniline sont ternes et peu employées.

Méthylrosaniline et *éthylrosaniline*. Nous avons dit plus haut qu'Hofmann, en étudiant la rosaniline, découvrit que ce corps est une triamine dans laquelle trois atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des radicaux alcooliques. En effet, il reconnut qu'en chauffant la rosaniline en tubes clos, à 100°, pendant quelques heures, avec un excès d'iodure d'éthyle, il se forme une magnifique matière violette ; ce corps est l'iodhydrate d'une nouvelle base, la *triéthylrosaniline* $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3Az_3$; c'est-à-dire de la rosaniline, $C_{20}H_{19}Az_3$, dans laquelle trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par trois groupes C_2H_5. En variant les circonstances de l'expérience, on peut obtenir des couleurs dans lesquelles seulement un ou deux atomes d'hydrogène aient fait place à l'éthyle ; de plus, en se servant d'iodure de méthyle au lieu d'iodure d'éthyle, on peut préparer les composés méthyliques correspondants. De cette façon on obtient des violets d'Hofmann des teintes les plus diverses, depuis les violets RRR, les plus rouges, consistant principalement en sels de rosaniline monométhylée, $C_{28}H_{18}(CH_3)Az_3$, jusqu'aux violets les plus bleus BBB.

Formule du violet-rouge RRR.

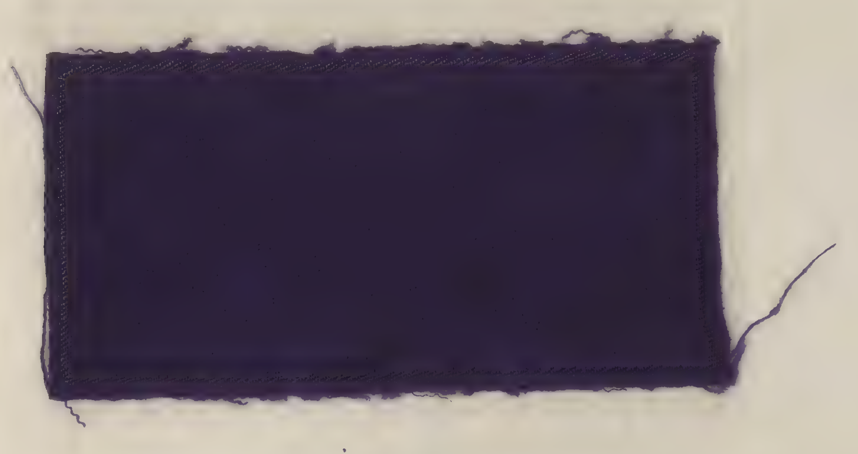
Rosaniline	10	kilog.
Alcool	100	—
Soude ou potasse caustiques	10	—
Iodure d'éthyle ou de méthyle	8	—



VIOLET D'HOFMANN, RRR.

Formule du violet-bleu B.

Rosaniline	10	kilog.
Alcool	100	—
Potasse ou soude caustiques	10	—
Iodure de méthyle	5	—
Iodure d'éthyle	5	—



VIOLET D'HOFMANN B.

Formule d'un violet plus bleu B B.

Rosaniline	10 kilog.
Alcool	100 —
Potasse ou soude caustiques	10 —
Iodure de méthyle	20 —

Ces violets se fabriquent aujourd'hui dans des autoclaves en fer émaillé, de 800 à 900 lit. de capacité et pouvant supporter une pression de 25 à 30 kilog. par centimètre carré.

Ils sont munis d'un thermomètre et d'un manomètre et sont chauffés au bain-marie ou à l'aide d'une boîte à vapeur. Les formules précédentes sont celles données par Girard et De Laire.

On introduit dans l'appareil la rosaniline et une portion de l'alcool et on chauffe avec une partie de l'iodure ; on ajoute alternativement la potasse et l'iodure par fractions successives pendant la durée de l'opération. Cela prend environ 2 heures, la température étant de 120 à 128°. Quand on est arrivé à la teinte voulue, on extrait le produit de l'autoclave et on le purifie. Avec l'iodure de méthyle, la couleur est plus bleue et plus soluble dans l'eau que lorsqu'on se sert du composé éthylique correspondant.

Pour purifier le produit brut et régénérer l'iode, on sépare d'abord par distillation l'excès d'iodure alcoolique, puis on traite la matière colorante par une solution alcoolique de soude dans un appareil muni d'un cohobateur et d'un agitateur. On lave complètement à l'eau bouillante la base précipitée, puis on la traite par l'acide sulfurique, chlorhydrique ou acétique ; on dissout dans l'eau bouillante le sel produit et on précipite par le sel marin ou l'acétate de soude. Ces violets d'aniline sont très-solubles dans l'alcool et dans l'eau et peuvent être obtenus à l'état cristallin.

Bien que la base libre, la rosaniline, soit généralement employée dans la préparation de cette couleur, cependant elle n'est pas absolument essentielle. On peut obtenir de très-beaux résultats en chauffant ensemble l'acétate de rosaniline, l'iodure

de méthyle et l'alcool ou l'esprit de bois, et, en Allemagne, les violets d'Hofmann sont souvent préparés de cette façon. Cependant dans ce cas la réaction se fait moins facilement et exige une température plus élevée et un temps plus long.

Les violets d'Hofmann sont remarquables par leur vivacité, mais malheureusement ils ne résistent pas à l'action de la lumière aussi bien que la plupart des couleurs d'aniline, surtout sur coton. En général, d'ailleurs, les couleurs d'aniline sont meilleur teint sur les fibres animales, telles que la soie ou la laine.

Dans la formation de ces couleurs, il est à observer que, plus il y a d'atomes d'hydrogène de remplacés par des radicaux alcooliques, méthyle ou éthyle, plus la teinte du violet produit tire sur le bleu. Avec le mauve, cependant, l'effet est inverse, les teintes produites par les sels de la nouvelle base éthylée ou méthylée, sont plus rouges que celles que donne la matière colorante primitive. En traitant, de la même manière que pour la préparation des violets d'Hofmann, de la mauvéine par de l'alcool et de l'iodure d'éthyle, on obtient une couleur intermédiaire entre le violet d'aniline et la fuchsine. Cette couleur a reçu le nom de dahlia. Elle est bon teint comme le mauve, mais malheureusement elle est d'un prix élevé et, par suite, peu employée.

Au lieu de préparer la fuchsine par l'action des agents oxydants sur un mélange d'aniline et de toluidine, et de substituer ensuite, dans la rosaniline, à un ou plusieurs atomes d'hydrogène, un ou plusieurs radicaux alcooliques, on peut, pour obtenir les violets, introduire d'abord le radical alcoolique dans l'aniline et la toluidine et soumettre alors à l'action des agents oxydants la méthylaniline et la méthyltoluidine ainsi formées. C'est de cette façon qu'est préparé le violet connu sous le nom de *violet de Paris.*

Le premier point dans la fabrication de cette matière colorante est la préparation de la *méthylaniline* qui, à l'état de pureté, a pour formule C_7H_9Az ou $C_6H_6(CH_3)Az$; c'est une

aniline dans laquelle le groupe méthylique CH_3 a pris la place d'un atome d'hydrogène. Telle qu'elle se rencontre dans l'industrie, au contraire, étant préparée à l'aide de l'aniline commerciale, c'est-à-dire d'un mélange d'aniline et de toluidine, elle est, par suite, formée d'un mélange de méthylaniline et de méthyltoluidine. L'iodure et le bromure de méthyle se combinent tous deux avec l'aniline de la façon la plus énergique, en donnant naissance à de l'iodhydrate ou du bromhydrate de méthylaniline, dont on peut isoler la base à l'aide d'un alcali. Le prix élevé du brome et de l'iode est cependant un obstacle à l'adoption de ce procédé et l'on a imaginé d'autres méthodes permettant de préparer plus aisément cette base. En chauffant vers 295°, pendant douze heures, un mélange de 60 ou 80 parties d'esprit de bois et de 100 parties de chlorhydrate d'aniline, ce dernier se convertit en un sel correspondant de méthylaniline, On obtient un résultat semblable en chauffant, à 305°, 100 parties d'aniline, 80 parties d'esprit de bois et 100 parties de chlorure d'ammonium. On peut aussi traiter l'aniline par le nitrate ou le chlorure de méthyle, soit à la température ordinaire, soit à 100° sous pression. En tout cas, on décompose par la soude caustique les sels produits et on distille dans un courant de vapeur le mélange huileux de méthylaniline et de diméthylaniline. On rectifie ensuite au bain d'huile, en recueillant la portion qui distille à 210°.

Le violet de Paris a été découvert par M. Lauth, mais les procédés de fabrication ont été perfectionnés depuis par MM. Poirrier et Chappart. Lauth chauffe des sels de méthylaniline et de diméthylaniline, tels que le bromhydrate et le chlorhydrate, soit avec du sable, soit avec certains agents oxydants comme le nitrate ou le chlorure de cuivre, l'acétate de mercure, etc. Le procédé de Poirrier consiste à ajouter graduellement 5 ou 6 parties de bichlorure d'étain anhydre à 1 partie de méthylaniline et à chauffer la masse à 100° pendant quelques heures, jusqu'à ce qu'elle devienne dure et cassante. Après refroidissement, on la lave et on la fait bouillir avec une solu-

tion de soude caustique qui enlève l'étain et met la base en liberté. On reprend cette dernière par une quantité équivalente d'acide chlorhydrique ou acétique et on évapore la solution à siccité à une douce chaleur. On obtient ainsi une masse bronzée, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique. Au lieu de se servir de chlorure d'étain, on peut employer d'autres agents oxydants, ainsi qu'on s'en rendra compte par les méthodes suivantes qui ont été proposées. Chauffer à 100° 100 parties de méthylaniline, 8 parties de chlorate de potasse et 20 parties d'iode ; la réaction est lente et n'est terminée, qu'au bout de quelques jours. Chauffer 100 parties de méthylaniline, 100 de chlorate de potasse et 150 de bichlorure de mercure. On obtient un résultat semblable en remplaçant le bichlorure de mercure par 300 parties d'iodure mercurique.

Spiller (1) a découvert une nouvelle source d'éthylaniline et de méthylaniline dans la *gomme d'Hofmann,* substance résineuse foncée qui se produit en grande quantité dans la préparation du violet d'Hofmann. Cette gomme, desséchée et soumise à la distillation sèche, donne de la méthylaniline ou de l'éthylaniline presque pure, suivant que la gomme a été produite par l'iodure de méthyle ou par l'iodure d'éthyle. La méthylaniline ainsi préparée bout à 200° et ne donne pas de composés cristallisés avec les acides. Avec l'acide arsénique, elle donne une matière colorante rouge violacé que l'on peut faire passer aux autres teintes bleues en la traitant par l'iodure de méthyle, comme dans le procédé d'Hofmann. L'éthylaniline bout à 207°. Aucune de ces bases ne donne naissance au bleu de Girard quand on la chauffe avec de la rosaniline.

Un violet fort analogue au violet d'Hofmann est celui que l'on désigne sous le nom fantaisiste de *violet Dorothée.* On le prépare en chauffant à 100°, pendant deux ou trois heures, un mélange de 100 parties d'alcool, 70 de rosaniline et 14 de nitrate d'éthyle. Dans cette réaction, le nitrate d'éthyle est employé au lieu de l'iodure d'éthyle dont le prix est plus élevé.

---

(1) Proceedings of the Royal Society, XXI, 204.

On a obtenu différents violets benzyliques par l'action du chlorure de benzyle, non-seulement sur la rosaniline, mais encore sur les teintes les plus rouges du violet d'Hofmann et du violet de Paris. L'introduction du radical benzylique tend à donner à la couleur un ton plus bleu.

Le *chlorure de benzyle* ou *bichlorotoluène*, C_6H_2, CH_2Cl, nécessaire à cette fabrication, se prépare par l'action du chlore sur le toluène bouillant en faisant distiller ce carbone dans un courant de chlore. On rectifie le produit condensé et on soumet à une nouvelle chloruration tout ce qui se passe au-dessous de 170°. On obtient ainsi une huile qui, fractionnée avec soin entre 173° et 176°, donne en chlorure benzylique un rendement égal à environ 90 % du toluène employé.

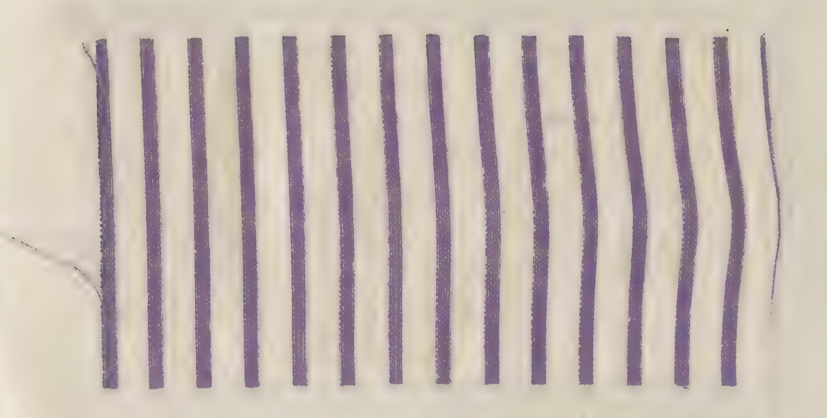
On a encore préparé des matières colorantes violettes à l'aide de certaines monamines tertiaires mixtes, telles que la méthyldiphénylamine, la benzyldiphénylamine, la benzylphényltolylamine, et la benzylditolylamine. On obtient un très-beau violet avec l'éthyldiphénylamine en chauffant entre 50 et 70°, pendant 4 ou 5 heures, un mélange de 7 ½ kilog. de chlorhydrate de cette base, 2 ½ kilog. de sulfate de cuivre, ½ de chlorate de potasse, 50 de sable siliceux pur et 5 du chlorhydrate obtenu en saturant l'essence de térébenthine par l'acide chlorhydrique. On place le mélange à l'étuve dans des vases de cuivre plats et on agite fréquemment. On doit établir dans l'étuve une libre circulation d'air et le maintenir humide à l'aide d'un jet de vapeur. Quand la réaction est terminée, on lave la masse avec de l'eau pour enlever les sels solubles et l'on extrait du résidu la matière colorante par l'alcool ou l'acide chlorhydrique concentré. Dans le premier cas, on recouvre l'alcool par distillation ; dans le second cas, on précipite la matière colorante par de l'eau saturée de sel marin. On la purifie ensuite en la traitant par un alcali caustique, la lavant bien à l'eau, et la reprenant par l'acide acétique ou chlorhydrique.

M. Wanklyn a proposé aussi de traiter la rosaniline par l'iodure isopropylique obtenu en faisant agir le phosphore et

l'iode sur la glycérine. On purifie la matière colorante obtenue, à peu près de la même manière que le violet d'Hofmann ; son emploi est d'ailleurs restreint.

On désigne sous le nom de *violet Britannia* une couleur dont le mode de préparation a été imaginé par M. Perkin. On chauffe à 150°, pendant 8 heures, 6 parties de fuchsine dissoutes dans 50 parties d'esprit de bois, avec 4 parties d'essence de térébenthine bromée. Ce dernier corps est une matière épaisse huileuse, ayant pour formule $C_{10}H_{15}Br_3$ et produite par l'action du brome.

En 1860, Lauth découvrit un violet d'aldéhyde ; il le prépara en traitant par un acide minéral une solution alcoolique de fuchsine et ajoutant ensuite de l'aldéhyde. Suivant le temps pendant lequel on laisse marcher la réaction, on obtient des violets de teintes différentes qui vont jusqu'au bleu. On arrête l'opération au point convenable en neutralisant l'acide par la soude caustique et précipitant au besoin par le sel marin. La matière colorante est aisément soluble dans l'eau et produit sur les tissus de belles nuances qui, malheureusement, sont assez mauvais teint.



VIOLET D'HOFMANN SUR COTON.

On essaie les violets d'aniline de la même manière que la fuchsine, mais il arrive parfois que la couleur n'est pas homo-

gène ; une portion est soluble dans l'eau et l'autre dans l'alcool. Pour la teinture, on observe les mêmes principes généraux que dans le cas de la fuchsine. Le violet d'Hofmann, le violet de Paris et le violet Britannia, sont solubles dans l'eau, mais la plupart des autres doivent être dissous dans l'alcool ou, ce qui vaut mieux, dans un mélange d'alcool et de glycérine. Pour la laine, avec le violet d'Hofmann ou celui de Paris, on entre les pièces à 50°, puis on porte peu à peu la température à 100°. Pour le coton et les tissus mixtes, on suit la même marche qu'avec la fuchsine.

MM. Lloyd Dale fixent les couleurs d'aniline sur coton de la manière suivante : On dissout dans 9 litres d'eau gommée 500 ou 600 grammes de tannin pur et on ajoute à cette solution la quantité de couleur d'aniline nécessaire pour donner la teinte voulue. On imprime et on vaporise, puis on entre les pièces, entre 55 et 80°, dans un bain d'émétique contenant $13^{gr},5$ de sel par litre ; enfin on lave et on fait sécher. On peut aussi imprimer d'abord seulement avec une solution épaissie de tannin dont la force varie suivant la teinte à obtenir (20 grammes de tannin par litre pour les tons clairs, 130 grammes pour les tons foncés) ; on vaporise et on passe au bain d'émétique. On lave alors complètement et on teint dans le bain d'aniline en élevant graduellement la température jusqu'à l'ébullition, que l'on maintient pendant environ 20 minntes. Finalement on lave les pièces et on les passe en bain léger de savon.

Bleus d'aniline. — Un grand nombre de procédés ont été proposés pour la préparation des bleus d'aniline, mais, à l'heure qu'il est, un petit nombre seulement sont mis en pratique.

Le *bleu de Paris*, obtenu en 1861 par MM. Persoz, de Luynes et Salvetat, se prépare en chauffant à une température de 215° en vase clos pendant trente heures, un mélange de 9 parties de bichlorure d'étain et 16 parties d'aniline. On épuise par l'eau bouillante la masse noire visqueuse ainsi obtenue et on précipite la matière colorante par le sel marin. Pour la purifier, il faut, à plusieurs reprises, la dissoudre dans l'eau et la précipi-

ter par le sel. Elle est précipitée de sa solution aqueuse par les acides, les alcalis et les sels. Malheureusement, il est difficile de préparer le bleu de Paris en grandes quantités. On obtient un autre bleu, probablement identique à celui-ci, par le procédé Delvaux, qui consiste à chauffer en vase clos du chlorhydrate d'aniline, à une températurede 238°.

Le *bleu de Mulhouse* est préparé par MM. Gros Renaud et G. Schaeffer, en faisant bouillir pendant une heure, avec 1 litre d'alcool et 3 litres d'eau, 250 grammes de nitrate de rosaniline, 100 grammes de laque blanche et 36 grammes de carbonate de soude.

M. Marnas, de la maison Guinon, Marnas et Bonnet, de Lyon, a imaginé un procédé dans lequel il oxyde de l'aniline à l'aide de la péonine. La couleur obtenue a reçue le nom d'*azuline* ; nous en parlerons quand nous traiterons des couleurs dérivées du phénol.

Bleu de Lyon. — Cette matière colorante, qui se produit quand on chauffe la fuchsine avec un excès d'aniline a été brevetée en janvier 1861 par MM. Girard et de Laire. Bien qu'on en fabrique de grandes quantités, sa préparation présente des difficultés considérables. En cela, le bleu de Lyon diffère beaucoup de la fuchsine dont on peut préparer une quantité illimitée, et dont la composition est toujours constante. Il ne suffit pas en effet d'employer des matériaux convenables, l'opération exige en outre une grande habileté et des soins constants.

L'aniline doit être aussi pure et aussi exempte de toluidine que possible. Celle qui passe à la distillation dans la fabrication de la fuchsine est dans de très-bonnes conditions. La nature de l'acide avec lequel la rosaniline est combinée est aussi un point fort important ; les meilleurs résultats sont obtenus avec les acides acétique, benzoïque, valérique et oléique. Dans la pratique, il n'est pas nécessaire de préparer ces sels ; on emploie un mélange de chlorhydrate de rosaniline et d'acétate ou de benzoate de soude qui donne, par double décomposition, du chlorure de sodium et de l'acétate ou du benzoate de rosaniline.

L'opération se fait dans des vases en fer d'une contenance de 13 à 22 litres, munis chacun d'un agitateur dont la tige traverse une boîte à étoupes placée dans le couvercle. Ce dernier porte encore deux autres ouvertures ; l'une, fermée par un bouchon de bois, sert à prélever de temps en temps une petite quantité de la matière pour juger de la marche de l'opération ; l'autre est en relation avec un tube recourbé destiné à condenser l'aniline qui s'échappe. Ces vases sont chauffés à une température uniforme de 215°, au moyen d'un bain d'huile ; il y en a en général six dans le même bain. Pour préparer la matière colorante bleue, on introduit dans les vases un mélange de 15 kilog. d'aniline et 5 kilog. d'acétate de rosaniline (ou une quantité correspondante d'un mélange de fuchsine et d'acétate ou de benzoate de soude secs) et on chauffe le bain d'huile. La couleur rouge du mélange change d'abord lentement, puis avec une grande rapidité ; la réaction est terminée quand une petite quantité de la masse, enlevée à l'extrémité d'une tige de verre, puis placée sur une plaque de porcelaine et mouillée d'alcool et d'acide acétique, donne une teinte d'un bleu pur. Il faut une grande habitude pour bien saisir ce point. Dans une opération bien conduite, le bleu doit rester dissous dans l'aniline et le tout forme un liquide de consistance sirupeuse.

Pour séparer le grand excès d'aniline, on lave le produit brut avec de l'acide étendu, ou on enlève mécaniquement l'aniline en la distillant dans un courant de vapeur ; le premier procédé est préférable, parce qu'il enlève les matières étrangères rouges et violettes. De cette manière, on obtient un bleu bon marché et utilisable en teinture dans certains cas ; mais lorsque l'on obtient des tons parfaitement purs, il est nécessaire de soumettre le produit à une nouvelle purification.

On obtient une substance plus pure en mélangeant le produit brut avec de l'alcool et versant la solution dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. On recueille le précipité et on le lave avec de l'acide très-étendu, bouillant. Le *bleu lumière* ou *night blue* n'est autre chose qu'un sel pur de

triphénylrosaniline, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3Az_3$ qui conserve sa couleur à la lumière artificielle. On le prépare à l'aide du bleu purifié comme nous venons de l'indiquer ; pour cela on lave ce bleu à l'alcool froid, on le dissout dans l'alcool bouillant et on précipite la base par la soude caustique. On recueille cette base, on la lave à l'eau bouillante et on la combine avec la quantité d'acide nécessaire pour former un sel. Le grand inconvénient de ce procédé consiste en ce qu'il exige de grandes quantités d'alcool. Quelques autres procédés ont été proposés dans le même but ; le plus récent est basé sur l'emploi, comme dissolvant, d'aniline ou d'un mélange d'alcool et d'aniline.

En variant légèrement les proportions des matières premières et les conditions de l'opération, on peut obtenir des bleus de différentes teintes : on en connaît quatre dans le commerce que l'on désigne par les signes suivants : B, BB, BBB, et BBBB.

La teinte B se prépare en chauffant à 180° un mélange de 2 kilog. de rosaniline pure, 3 kilog. d'aniline pure et 270 kilog. d'acide benzoïque ou d'acide acétique cristallisable. Quand la réaction est terminée, on verse le produit, en agitant constamment, dans 10 kilog. d'acide chlorhydrique concentré ; on recueille le précipité, on le lave en le faisant bouillir à plusieurs reprises avec une grande quantité d'eau, puis on le recueille, on l'exprime, et on le dessèche. Il pèse alors 3 $^1/_2$ kilog.

Pour la teinte BB, on prend 5 kilog. d'aniline au lieu de 3, et, quand la réaction est terminée, on mêle le produit avec 7 ou 8 kilog. d'alcool et on porte à l'ébullition. Dès que le liquide commence à se refroidir, on précipite la matière colorante par 10 kilog. d'acide chlorhydrique concentré et on traite comme B. Le rendement est d'environ 1,300 grammes.

Les teintes BBB et BBBB s'obtiennent en purifiant le produit BB. On le dissout dans l'alcool ou dans un mélange d'alcool et d'aniline, on ajoute une solution alcoolique de soude, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique.

M. Bardy donne le procédé suivant pour préparer dans la même opération le bleu et le violet d'aniline. On mélange de la

fuchsine avec 3 % de son poids d'acétate de soude et on évapore le tout à siccité ; on ajoute alors de l'aniline libre et de l'acétate de potasse cristallisé, en quantité équivalente à 10 % de chlorhydrate de rosaniline et on chauffe le tout à 175° pendant quelques heures, jusqu'à ce que la masse ait pris une couleur bleu pur. On fait bouillir le produit pendant quelque temps avec une fois et demie son poids d'acide chlorhydrique concentré, qui dissout les matières colorantes violettes, tandis que les bleues flottent à la surface et peuvent être enlevées. On purifie la couleur bleue, en la lavant avec de l'eau, puis la traitant à l'ébullition pendant 20 minutes, par 5 fois son poids d'une solution de soude caustique à 32° Baumé, étendant le liquide avec 15 parties d'eau bouillante et filtrant. On obtient ainsi la base : on la débarrasse des dernières traces de violet, en la lavant à l'alcool chaud, puis la convertissant en sulfate par l'ébullition avec son propre poids d'acide sulfurique, étendu de 10 parties d'eau. Quand l'excès d'acide a été enlevé par des lavages, la couleur est prête à être employée. — Pour extraire les matières violettes de la solution chlorhydrique concentrée, on l'étend d'abord dans la proportion de 9 parties d'eau pour 8 parties de bleu brut. Cette dilution précipite le chlorhydrate de diphénylrosalinine, substance violette d'une teinte très-bleue, et en étendant davantage (avec 180 parties d'eau) la liqueur filtrée, on précipite le violet de monophénylrosaniline.

On a souvent avancé que le *Bleu de Paris*, précédemment décrit, était identique avec le *Bleu de Lyon* ou bleu de triphénylrosaniline. Ces deux matières colorantes sont pourtant de nature très-différente. La première se dissout aisément dans l'eau et cristallise en aiguilles bien définies, avec un reflet cuivré, tandis que la seconde ne peut être obtenue en cristaux distincts et est insoluble dans l'eau. Cette circonstance est un grand obstacle à son emploi ; lorsqu'en effet on verse dans le bain la solution alcoolique dont on se sert pour la teinture, la matière colorante se trouve précipitée à l'état de grande division et une grande partie n'adhère que mécaniquement aux pièces,

de sorte qu'elle s'enlève ensuite par le frottement. On peut la maintenir en solution à l'aide d'une forte proportion d'alcool, mais le procédé devient alors beaucoup plus coûteux.

M. Nicholson a découvert, en 1862, un procédé qui permet de rendre ces bleus complétement solubles dans l'eau. Il consiste à former avec ces matières colorantes des acides sulfo-conjugués analogues à ceux que l'on obtient en traitant l'indigo par l'acide sulfurique. Quatre de ces acides sont connus et ont été étudiés avec soin (1).

Ils diffèrent de la triphénylrosaniline en ce que, dans leur molécule, un, deux, trois ou quatre atomes d'hydrogène phénylique ont été remplacés par le groupe HSO_3. Plus l'acide employé pour produire la réaction est concentré et plus la température à laquelle on opère est élevée, plus est grand le nombre d'atomes d'hydrogène éliminés. Dans les premières tentatives de préparation de ces bleus solubles, on n'avait obtenu que les acides sulfoconjugués les plus riches en radicaux sulfuriques, et ils avaient l'inconvénient de donner des teintes résistant moins bien à la lumière, au savon et aux alcalis que celles produites par le *Bleu de Lyon* lui-même. Aujourd'hui, cependant, on peut obtenir un sel sodique de la triphénylrosaniline monosulfurique, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_2(C_6H_4.SO_3Na)Az_3$, connu sous le nom de *Bleu de Nicholson*. Il est bon teint et se prête bien à la teinture.

Précédemment, on employait dans la fabrication de ces bleus un grand excès d'acide sulfurique : pour 10 kilog. d'aniline, on prenait 40 kilog. d'acide sulfurique et on chauffait à une température de 130°, jusqu'à ce que la masse devint homogène. Pour s'assurer de la fin de l'opération, on prélevait un échantillon, on le dissolvait complètement dans l'eau, et on ajoutait de l'ammoniaque. On versait alors la matière dans 8 fois son poids d'eau, on recueillait le précipité bleu insoluble dans le liquide fortement acide et on le lavait jusqu'à ce que la couleur

(1) Bulk, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, V, 417.

commençât à se dissoudre et à passer au travers du filtre. On exprimait alors le précipité et on le chauffait avec un léger excès d'ammoniaque dans un vase en fer émaillé, jusqu'à ce que le sel coloré flottât à la surface sous la forme d'une couche bronzée. Il n'y avait plus qu'à dessécher et pulvériser la matière pour la rendre prête à être livrée au commerce.

Dans les méthodes plus récemment adoptées, on produit un acide sulfuconjugué insoluble dans l'eau, puis on le traite par un alcali pour le convertir en un sel soluble, et c'est ce dernier que l'on emploie en teinture.

Le *Bleu de Nicholson* est un composé de cette espèce, étant, ainsi que nous l'avons dit plus haut, un sel sodique de triphénylrosaniline monosulphonique. Pour préparer l'acide, à 3 litres d'acide sulfurique d'une densité de 1.76, on ajoute par petites portions 1 kilog. de bleu raffiné et on chauffe le mélange au bain-marie.



BLEU D'ANILINE SUR LAINE.

La réaction est terminée quand un petit échantillon du mélange versé dans l'eau donne un précipité bleu qui, lavé jusqu'à non-acidité, ne colore plus l'eau, mais se dissout complètement dans l'ammoniaque ; cette opération dure en général cinq ou

six heures. On verse le produit dans 30 litres d'eau, en ayant soin d'agiter constamment ; on recueille le précipité sur des filtres de laine et on lave complètement. On convertit en sel sodique l'acide pur ainsi obtenu, en le mettant en digestion avec une lessive de soude caustique, en quantité insuffisante pour le saturer, puis filtrant et évaporant à l'étuve dans des capsules émaillées. On obtient une masse noir gris amorphe, qui se dissout aisément dans l'eau chaude. Tel qu'on le rencontre dans le commerce, ce bleu contient souvent un excès de carbonate de soude.

Un bleu de toluidine, très-analogue au bleu de triphénylrosaniline, connu sous le nom de *Bleu de Lyon*, peut être préparé en chauffant l'acétate de rosaniline avec deux fois son poids de toluidine. Il se dégage une grande quantité d'ammoniaque et l'on obtient une masse brune à reflet métallique, qui se dissout dans l'alcool en le colorant en bleu-indigo foncé. Cette matière colorante est de l'acétate de tritolylrosaniline, base que l'on peut considérer comme de la rosaniline $C_{20}H_{19}Az_3$ dans laquelle trois atomes d'hydrogène sont remplacés par du tolyle et qui a pour formule $C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3Az_3$.

Bleu de diphénylamine. — Hofmann fut le premier à observer qu'une matière colorante bleue se produisait par l'action des différents réactifs sur la diphénylamine ; cependant la découverte d'un bleu de diphénylamine susceptible d'être employé en teinture est due à MM. Girard et De Laire. Il se prépare à peu près comme la fuchsine, par l'action des agents oxydants sur un mélange de diphénylamine et de ditolylamine et, selon toute probabilité, il est identique avec le bleu de Lyon. Sa formation serait alors représentée par l'équation :

$$\underset{\text{Diphénylamine.}}{2\,C_{12}H_{12}Az} + \underset{\text{Ditolylamiue.}}{C_{14}H_{16}Az} - H_9 = \underset{\text{Triphénylrosaniline.}}{C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3\,Az_3}.$$

Quand on chauffe, vers 238° ou 243°, trois équivalents d'aniline avec deux de chlorhydrate d'aniline, dans une fiole munie d'un tube condensateur, il se produit une réaction accompagnée

d'un dégagement d'ammoniaque et d'une production de diphénylamine. L'opération cependant est très-fastidieuse et, en 30 heures, on ne convertit qu'un huitième de l'aniline. Pour extraire la diphénylamine, on dissout le produit dans l'acide chlorhydrique et on étend avec une grande quantité d'eau chaude ; ce liquide décompose le chlorhydrate de diphénylamine et la base, mise en liberté, flotte à la surface à l'état de fusion. On peut la purifier en la faisant cristalliser dans l'éther ou dans la benzine.

Pour préparer la diphénylamine commerciale, qui, ainsi que nous l'avons dit plus haut, est un mélange de diphénylamine et de ditolylamine, on choisit une aniline convenable et on en convertit une portion en chlorhydrate ; on introduit 370 kilog. de chlorhydrate et 50 kilog. d'aniline dans un vase en fonte émaillée, fermé par un couvercle et muni d'une soupape de sûreté. Ce couvercle porte en outre un manomètre, un robinet à vis mettant le vase en relation avec un serpentin, et un tube fermé à sa partie inférieure et assez long pour plonger dans les produits en action ; ce tube contient du mercure dans lequel plonge le réservoir d'un thermomètre. On chauffe graduellement le mélange et on le maintient pendant environ deux heures à une température de 216° à 220°. On ferme alors le robinet à vis et on élève peu à peu la température jusqu'à 250°, de sorte que la pression à l'intérieur de l'appareil s'élève jusqu'à 5 atmosphères. Le temps exigé par une opération est de 12 heures et, pendant les 6 dernières heures, la température doit être comprise entre 238° et 260°. Après refroidissement, on enlève le produit de la chaudière, on le dissout à une douce chaleur dans 70 kilog. d'acide chlorhydrique et on le verse dans 270 ou 300 litres d'eau ; la diphénylamine se précipite, tandis que l'aniline inaltérée reste en solution sous forme de chlorhydrate. On lave la diphénylamine, d'abord à l'eau, puis avec une liqueur alcaline étendue, et on la purifie par distillation dans l'huile de houille ou le pétrole.

Bien que la plupart des agents oxydants proposés pour la

préparation de la fuchsine puissent servir à convertir la diphénylamine en une matière colorante bleue, le trichlorure de carbone, C_2Cl_6 est, parmi ces corps, celui qui donne les meilleurs résultats. L'opération se fait dans des cornues de fer émaillé, d'une contenance d'environ 45 litres, munies d'agitateurs et chauffées au bain d'huile. On introduit dans chacune de ces cornues un mélange de 12 kilog. de trichlorure de carbone et 10 kilog. de diphénylamine, et on chauffe graduellement jusqu'à 180°, mais sans dépasser cette température, car autrement une partie de la matière bleue pourrait se trouver détruite. Pendant la réaction, il distille du bichlorure de carbone, C_2Cl_4, en quantité correspondant presque exactement à la proportion de trichlorure employé.

Lorsque l'opération est terminée, ce qui exige en général trois ou quatre heures, et que le produit est refroidi, on le dissout dans 2 fois son poids d'aniline chauffée à 100°. On verse alors lentement cette solution dans dix fois son poids d'huile de houille, en ayant soin d'agiter constamment ; la matière bleue se précipite sous forme de poudre impalpable. On recueille cette poudre, on la lave avec de l'huile de houille, puis on la dissout de nouveau et on la précipite une seconde fois comme précédemment. Enfin, on la redissout dans deux fois son poids d'aniline, on la précipite par 4 parties d'acide chlorhydrique, on recueille le précipité et on le lave à l'eau bouillante. On peut aussi purifier le bleu brut en le traitant à l'ébullition par une lessive de soude, enlevant à la base les matières résineuses à l'aide du pétrole bouillant, dissolvant le résidu dans l'alcool et précipitant par l'acide chlorhydrique.

Un autre procédé, imaginé par Brimmeyr, consiste à chauffer la diphénylamine pendant quatre ou cinq heures, vers 130°, avec son poids d'acide oxalique ; dans ce cas, le rendement est faible.

Ce bleu, qui est insoluble dans l'eau, donne à la teinture des teintes très-pures.

Bleu d'azodiphényle. — Ce bleu se prépare en chauffant à 160°, pendant quatre ou cinq heures, 1 partie d'azodiphényldia-

mine (diazoamidobenzine, p. 429); 1 partie d'aniline et 2 parties d'alcool. On lave à l'eau bouillante le produit bleu foncé ainsi obtenu, on le dissout dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, et l'on précipite la base par la soude caustique. En dissolvant dans un mélange d'alcool chaud et d'acide chlorydrique la base bien lavée et concentrant au besoin la solution, on obtient un chlorhydrate cristallisé bleu foncé insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Ce chlorhydrate a pour composition $C_{18}H_{15}Az_3.HCl$ et la base se forme d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Diazoamido-benzine.}}{C_{12}H_{11}Az_2} + \underset{\text{Aniline.}}{C_6H_7Az} = \underset{\text{Bleu d'Azodiphénile.}}{C_{18}H_{15}Az_3} + AzA_3$$

Ce bleu a la même composition que la violaniline, mais on ne voit pas jusqu'à présent quelle relation existe entre ces deux substances.

Cette matière colorante teint la laine et la soie en bleu-violet.

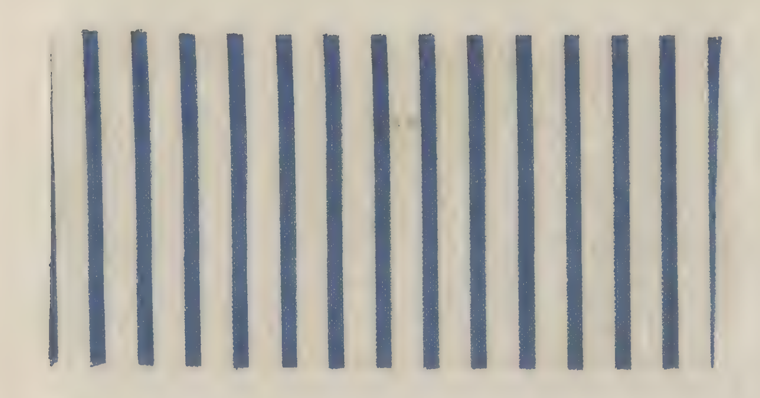
On emploie, pour teindre avec les bleus d'aniline, des procédés très-divers. Quand ils sont insolubles dans l'eau, on les dissout dans l'alcool et l'esprit de bois ou dans un mélange de ces liquides avec la glycérine. Plus le bleu est pur, plus il faut employer de dissolvants. Comme la plupart des couleurs d'aniline, les bleus teignent la soie et la laine sans mordant. On se sert, pour la laine, d'un bain chaud acidulé par l'acide sulfurique et pour la soie d'un bain tiède acidulé par l'acide tartrique.

Le bleu de Nicholson ne donne que des solutions faiblement colorées, mais leur couleur se développe avec une grande intensité, quand on les additionne d'un acide minéral. Dans le cas des tissus de laine, on entre généralement les pièces à 50° dans un bain rendu alcalin par le carbonate, le silicate de soude, ou le borax, et on porte graduellement à l'ébullition que l'on maintient pendant une demi-heure. La laine absorbe les sels à l'état incolore et elle a pour eux une telle affinité que les lavages à l'eau ne peuvent les enlever ; en plongeant ensuite les pièces dans un acide, l'alcali est enlevé et l'acide coloré reste combiné

avec la fibre. Pour surveiller la marche de la teinture, on attache aux pièces un certain nombre de bandes du même tissu; de temps en temps, on en enlève une du bain alcalin, on la lave et on la plonge dans l'eau acidulée, pour développer la couleur. Quand on est arrivé à la teinte voulue, on sort les pièces, on les rince à l'eau froide, on les passe dans un bain d'acide sulfurique étendu pour faire apparaître la couleur et finalement on les lave complètement à l'eau froide.

Un bleu de cette espèce, fabriqué par MM. Brooke, Simpson et Spiller, constitue une matière colorante très-fixe ; on l'emploie quelquefois mélangé au camwood pour produire des imitations à bon marché de bleu d'indigo.

Les bleus solubles sont formés par les acides sulfoconjugués les plus riches en acide sulfurique ; ils se rencontrent peu dans le commerce; ils teignent la soie et la laine assez facilement dans un bain acide, mais il n'en est plus de même quand le bain est neutre ou alcalin.



BLEU DE NICHOLSON SUR COTON.

Les bleus d'aniline n'ont aucune affinité pour le coton, et les essais que l'on a faits dans le but de teindre avec différents mordants n'ont pas eu grand résultat. On peut cependant teindre en bleu les écheveaux de coton en les passant d'abord en

bain d'alun, puis en bain de savon. La fibre ainsi mordançée se teint aisément en bleu, mais la couleur, quoique supportant bien l'action de la lumière, ne résiste pas au savon.

Dans l'impression, on peut employer pour les bleus d'aniline les procédés à l'albumine et à la lactarine indiqués pour la fuchsine. On peut aussi se servir en le modifiant légèrement, du procédé de Perkin à l'acide arsénieux : on épaissit la couleur d'aniline et on la mélange, suivant sa force, avec un huitième ou un quart de son volume, d'une solution saturée d'acide arsénieux dans la glycérine, et une quantité équivalente d'acétate d'alumine. On imprime, puis on vaporise pendant 45 minutes et on avive pendant une $^1/_2$ heure en bain de savon bouillant.

CHAPITRE XIV.

VERT D'ANILINE. — JAUNE D'ANILINE.

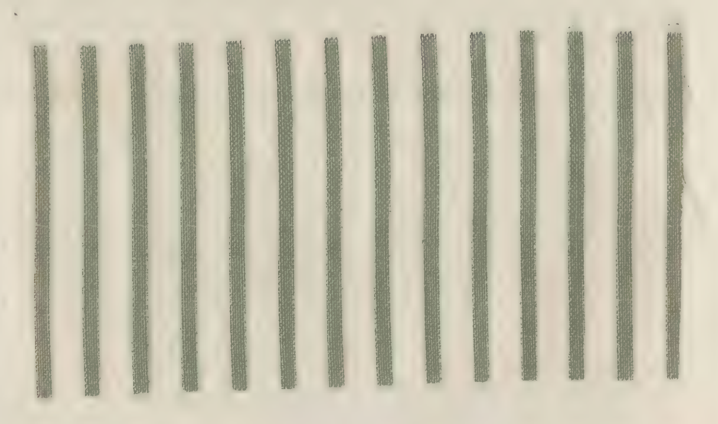
Un des premiers verts d'aniline que l'on ait obtenus est un vert foncé appelé *émeraldine,* et qui fut breveté en 1860 par MM. Calvert, Clift et Low. Pour produire cette couleur sur le tissu, on passait d'abord la pièce dans un bain contenant une partie de chlorate de potasse dans 200 parties d'eau, on séchait et imprimait avec un chlorhydrate d'aniline acide. Après une exposition de quelques heures à la chambre chaude, la couleur était développée et il n'y avait plus qu'à bien laver la pièce. En la passant de nouveau dans un bain de bichromate, la couleur se changeait en un bleu indigo foncé appelé *azurine.* Ces deux couleurs étaient ternes.

Le *vert d'aldéhyde* est une très-belle couleur qui fut découverte accidentellement de la manière suivante : En 1861, Lauth avait réussi à obtenir une matière bleue par l'action de l'aldéhyde sur une solution acide d'aniline ; cette couleur était cependant très-difficile à fixer. Quelque temps après, M. Cherpin, chimiste dans l'établissement de teinture de M. Usèbe, près Saint-Ouen, fit quelques essais sur cette matière colorante. Au cours de ces essais, il fit part à un photographe de sa connaissance de la difficulté qu'il éprouvait à fixer cette couleur; le photographe lui suggéra tout naturellement l'idée d'employer l'hyposulfite de soude avec lequel il avait l'habitude de *fixer* ses photographies. M. Cherpin tenta cette expérience en apparence inutile et se trouva avoir transformé ainsi la couleur bleue en un vert magnifique, connu aujourd'hui sous le nom de *vert à l'aldéhyde.*

En 1862, un brevet fut pris pour la fabrication de cette matière colorante par le procédé suivant : On dissout 1 kilog. de rosa-

niline dans 2 kilog. d'acide sulfurique, d'une densité de 1,63, préalablement étendus de 500 grammes d'eau. Quand la solution est complète, on ajoute par petites portions à la fois 4 kilog. d'une solution alcoolique concentrée d'aldéhyde et on chauffe doucement jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, en tombant dans l'eau, donne une belle coloration bleue sans mélange de rouge. Dès que la réaction est terminée, ce qui a lieu en général au bout de 20 minutes, on verse le produit dans une solution bouillante de 4 kilog. de soude dans 22lit,5 d'eau. On fait bouillir le mélange pendant 7 ou 8 minutes et on sépare par filtration la belle solution verte du précipité insoluble gris bleuâtre.

On peut précipiter la solution verte par l'acétate de soude, le tannin, ou l'oxyde de zinc ; on obtient ainsi une pâte verte que l'on peut dessécher ou employer telle quelle pour la teinture. Ce vert sert principalement à teindre la soie et donne des teintes splendides très-brillantes au jour comme à la lumière artificielle. Cependant cette couleur ne peut se conserver longtemps sans s'altérer, aussi les teinturiers la préparent-ils eux-mêmes au fur et à mesure du besoin.



VERT D'ALDÉHYDE SUR COTON.

La composition et la constitution chimique de ce corps n'ont pas encore été complétement déterminées ; c'est, sans aucun

doute, le sel d'une base organique, à laquelle Hofmann assigne la formule $C_{22}H_{27}Az_3S_2O$ et que l'on peut isoler en décomposant par la soude ou l'ammoniaque une solution alcoolique de vert d'aldéhyde. Cette base est d'un vert pâle et légèrement soluble dans l'alcool. Elle donne avec les acides des sels d'un beau vert, mais très-instables.

Suivant Lauth, ce vert se produit toutes les fois que le bleu d'aldéhyde se trouve au contact du soufre à l'état naissant; cette hypothèse est confirmée, non-seulement par l'analyse qu'Hofmann a donnée de la base, mais encore par le procédé Hirzel pour préparer le vert d'aldéhyde; ce chimiste remplace en effet l'hyposulfite de soude par le sulfhydrate d'ammoniaque. Lucius prétend cependant que le vert d'aldéhyde existe tout formé dans la liqueur obtenue par l'action de l'aldéhyde sur une solution acide de rosaniline et que l'hyposulfite de soude ne faisait qu'enlever les composés bleus et violets produits en même temps.

Vert à l'iode. — Le plus important de tous les verts d'aniline est celui que l'on connaît sous le nom de *vert à l'iode;* il se produit toujours, en quantité plus ou moins grande, quand on fait agir sur une solution alcoolique de rosaniline un excès d'iodure d'éthyle ou de méthyle. Il se produit d'abord du violet d'Hofmann, mais, par l'action ultérieure de l'iodure, ce corps se convertit, dans le cas de l'iodure de méthyle, par exemple, en diméthyliodure de triméthytrosaniline, $C_{20}H_{16}(CH_3)_3Az_3(CH_3I)_2$. Il est à remarquer que ce vert ne fut observé que deux ans après la découverte du violet d'Hofmann; cela s'explique, cependant, par ce fait que les conditions les plus favorables à la production du vert sont les plus défavorables à celle du violet. Ce fut seulement lorsqu'on s'écarta des méthodes ordinaires que le vert se produisit en quantité suffisante pour être isolé et que l'on put étudier ses propriétés.

Pour ces raisons, il est difficile de fixer la date de sa découverte. MM. Tilmans de Crefeld, Meister, Lucius, Brüning, Poirrier et Chappart, semblent tous l'avoir fabriqué en 1865. C'est

cependant à M. Wanklyn que revient le mérite d'avoir le premier publié son mode de préparation. Son procédé était contenu dans un brevet portant la date du 6 novembre 1865 et, bien qu'il fût par lui-même de peu de valeur au point de vue industriel, il a servi de point de départ aux procédés plus pratiques actuellement en usage.

Le procédé de Wanklyn consistait à chauffer, pendant trois heures, à 110°, parties égales de rosaniline, d'iodure de méthyle et d'alcool méthylique ; le produit est formé surtout de violet d'Hofmann ; on le lave avec une solution étendue de carbonate de soude, on le décompose par la soude caustique. on dessèche et on réduit en poudre la base mise ainsi en liberté et on la traite de nouveau par l'iodure alcoolique. Trois opérations suffisent pour convertir en vert la presque totalité du violet. Comme le vert est très-soluble dans les solutions étendues de carbonate de soude, on le sépare aisément du violet non altéré, ainsi que des impuretés qui se sont produites.

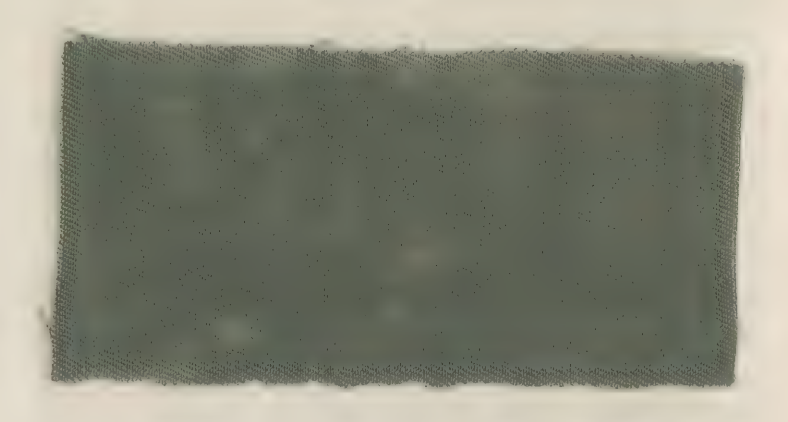
MM. Hofmann et Girard ont apporté à cette préparation de grands perfectionnements. Bien que tous les sels de rosaniline soient susceptibles de se convertir en vert, il y en a qui donnent de meilleurs résultats que les autres ; tels sont : le sulfate, le nitrate, le benzoate et surtout l'acétate. Comme la présence de l'eau influe considérablement sur la réaction, il est bon que toutes les matières premières soient aussi sèches que possible. En outre comme le vert à l'iode commence à se décomposer à 110°, il faut avoir soin de ne jamais dépasser cette température.

On fabrique aujourd'hui le vert à l'iode dans des chaudières en fer d'une capacité d'environ 72 à 90 litres de capacité et capables de résister à une pression intérieure de 20 à 25 atmosphères. Le couvercle est muni d'un manomètre et d'un robinet à vis communiquant avec un serpentin. De cette façon, on peut, à un moment donné, laisser sortir de la chaudière les produits de la réaction et les recueillir par condensation. L'appareil est chauffé au bain-marie ou à l'aide d'un double fond à vapeur, et la température ne doit jamais dépasser 110°. On introduit dans

l'appareil 10 kilog. d'acétate de rosaniline pur et sec, 20 kilog. d'iodure de méthyle pur, et 20 kilog. d'alcool méthylique parfaitement rectifié, bouillant entre 64° et 66°, et on chauffe graduellement. La pression intérieure, indiquée par le manomètre, monte rapidement à huit atmosphères, puis plus lentement à dix ou onze, point qui ne doit pas être dépassé. En quatre ou cinq heures, la réaction est terminée ; on ferme le robinet de vapeur et on laisse refroidir. La pression descend alors à quatre atmosphères environ; on ouvre le robinet à vis et on laisse distiller les produits formés. Outre l'alcool méthylique et l'excès d'iodure de méthyle, il passe une quantité considérable d'acétate et d'oxyde de méthyle ; ce dernier s'échappe avec violence au moment où l'on ouvre le robinet. La masse qui contient les matières colorantes est semi-fluide ; on la verse dans une grande cuve chauffée à la vapeur et contenant 450 litres d'eau distillée chaude. La matière verte se dissont entièrement, ainsi qu'une petite portion du violet, tenu en solution par l'acide mis en liberté dans la réaction ; la majeure partie du violet, cependant, reste insoluble et peut être séparée par filtration. Au liquide filtré, que l'on doit maintenir à l'ébullition, on ajoute 35 kilog. de sel marin et l'on neutralise exactement l'acide libre avec du carbonate de soude cristallisé, pour précipiter le violet resté dissous. Pour déterminer le moment où tout le violet a été précipité, on prélève de temps en temps un échantillon du liquide, on le filtre sur du sable et, pendant qu'il est encore chaud, on y plonge un écheveau de soie. Lorsque la soie se teint en beau vert, sans aucun mélange de violet, on peut être certain que l'on a ajouté assez de carbonate de soude; il en faut en général un peu plus d'un kilog. et demi. Quand le liquide est complètement refroidi, on le filtre sur du sable pour éliminer les particules très-fines du violet, et on le précipite avec une solution saturée à froid et contenant 3 kilog. 400 gr. d'acide picrique parfaitement pur. De cette façon, on obtient un picrate du vert à l'iode, très-peu soluble dans l'eau ; comme il est dans un très-grand état de division, on le recueille, on le

lave légèrement et on le laisse déposer jusqu'à ce qu'il ait pris une consistance pâteuse ; c'est sous cette forme qu'on le livre au commerce. Bien que cette matière colorante possède un grand pouvoir tinctorial, sa solubilité dans l'eau est si faible qu'on est obligé de l'employer en solution alcoolique.

Dans une opération bien conduite, on obtient environ 60 % de vert et 40 % de violet. On peut convertir ce dernier en vert en le soumettant à l'action de l'iodure de méthyle de la façon suivante : On lave avec soin et on dessèche le précipité d'iodure violet, on le réduit en poudre fine, et on le dissout dans l'alcool, en ajoutant au liquide assez de solution alcoolique de potasse pour neutraliser l'acide iodhydrique et mettre la base en liberté ; on introduit le tout dans un vase muni d'un agitateur et d'un refrigérant à reflux, et on ajoute la quantité nécessaire d'iodure de méthyle. On chauffe avec soin le mélange au bain-marie, à une température de 50° et, comme la production du vert est très-rapide, on a soin d'arrêter la réaction aussitôt que la transformation est complète.



LAINE TEINTE PAR LE VERT A L'IODE.

Pour cela, on refroidit rapidement, on ajoute de l'acide acétique, et on verse le tout dans une grande quantité d'eau chaude. On élimine à l'aide du sel marin et du carbonate de

soude, le violet qui est demeuré inaltéré et on précipite le vert par l'acide picrique comme précédemment. Ce vert est généralement plus pur que celui que l'on obtient directement avec la rosaniline et il donne à la teinture de plus belles nuances.

Vert soluble. — Les inconvénients résultant de l'insolubilité dans l'eau de picrate ont conduit à remplacer, dans la précipitation du vert de ses solutions salées, l'acide picrique par un sel de zinc tel que l'acétate, le chlorure ou le sulfate. Les précipités obtenus sont solubles dans l'eau; ce sont des sels doubles de zinc et de vert d'iode ; on peut les préparer, soit à l'aide du produit dérivé directement de la rosaniline, soit avec le violet d'Hofmann. Dans ce dernier cas, la couleur est plus pure. Les teintes obtenues à la teinture avec ces sels doubles sont moins jaunes que celles que donne le picrate.

Vert cristallisé. — Le vert d'iode peut être extrait à l'état cristallisé de sa solution concentrée. Dans ce but, on verse dans 108 litres d'eau bouillante le produit brut fourni par 10 kilog. de rosaniline ; on sépare le précipité de violet, on ajoute 7 kilog. de sel marin; à l'aide du carbonate de soude on élimine *complètement* le violet dissous, au risque même de détruire une petite quantité du vert, qui s'altère aisément par l'ébullition avec le sel alcalin. On filtre la liqueur bouillante dans des cuves contenant des tiges de cuivre et c'est alors qu'elle laisse déposer la matière colorante sous forme de belles aiguilles vertes avec un reflet métallique bronzé. Les plus beaux cristaux se forment sur les tiges de cuivre et sur les côtés de la cuve. Sur le fond, on trouve une croûte cristalline beaucoup moins pure. Après avoir été lavés une ou deux fois avec un peu d'eau froide pour enlever le chlorure de sodium adhérent, ces cristaux peuvent être employés pour la teinture. Pour les obtenir chimiquement purs, on recueille les plus belles aiguilles, on les dissout dans l'alcool absolu bouillant, on filtre la solution et on la mélange avec un excès d'éther anhydre ; il se produit un précipité cristallin que l'on dissout de nouveau dans l'alcool bouillant. Par refroidissement lent, ce liquide laisse déposer le sel

pur en magnifiques prismes verts présentant le reflet des élytres des cantharides.

Le vert à l'iode, ou *diméthyliodure de triméthylrosaniline*, qui, à l'état cristallin a pour formule $(C_{20}H_{16}(CH_3)_3 Az_3 (CH_3 I)_2 + H_2O$, est soluble dans l'eau èt dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther et dans la benzine. L'acétate correspondant cristallise en fines aiguilles et le nitrate en prismes. Les acides minéraux concentrés, les agents réducteurs et oxydants, le détruisent tous. Quand on le traite par les alcalis, on met en liberté la base correspondante qui est incolore ; on peut l'isoler également du picrate, en décomposant par la soude caustique sa solution alcoolique ammoniacale.

Transformation du vert à l'iode. — Quand on les abandonne pendant quelque temps dans le vide ou qu'on les expose à la lumière, les cristaux de vert d'iode subissent une altération ; ils ne sont plus que partiellement solubles dans l'eau et donnent alors une solution verte et un résidu d'un beau violet, très-soluble dans l'alcool. Cette décomposition se fait en quelques heures à 100°; ainsi le vert se dissout dans l'aniline bouillante avec une magnifique coloration violette. Dans ce cas, le vert prend une molécule d'iodure de méthyle, et une molécule d'eau, et se transforme en *monométhyliodure* de *triméthylrosaniline*, d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Diméthyliodure de triméthylrosaniline.}}{C_{20}H_{16}(CH_3)_3Az_3(CH_3I)_2.HO_2} = \underset{\text{Monométhyliodure de triméthylrosaniline.}}{C_{20}H_{16}(CH_3)_3Az_3.CH_3I}$$

$$+ CH_3I + H_2O$$

Si on chauffe à 100°, pendant deux ou trois heures, en tubes clos, une solution de vert d'iode dans l'alcool méthylique, la matière colorante se dédouble en monométhyliodure et triméthyliodure de triméthylrosaniline ; ce dernier, étant comparativement insoluble, se sépare, par refroidissement, en belles aiguilles vert-cantharide. On peut l'obtenir aussi par l'union directe de l'iodure de méthyle et du vert d'aniline. Il est peu soluble dans l'alcool bouillant et donne une solution verte.

Vert de Perkin. — On connaît sous ce nom dans le commerce, un autre dérivé de la fuchsine. Son mode de préparation n'a pas été publié ; bien qu'il se rapproche du vert d'iode bien plus que le vert d'aldéhyde, il en diffère par sa solubilité et parce qu'il est précipité de ses solutions par les carbonates alcalins.

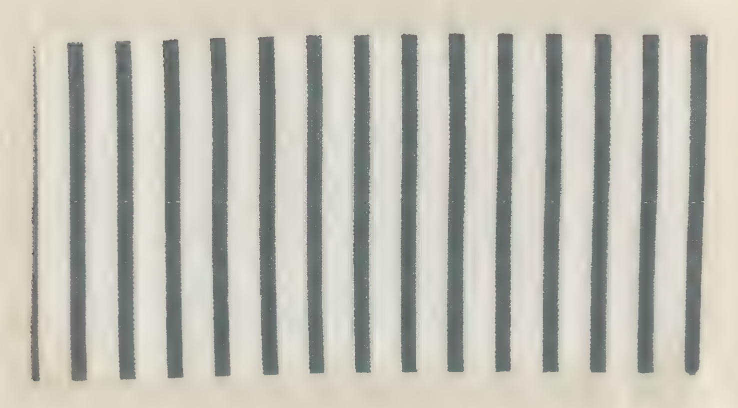
Il est aussi précipité par l'acide picrique et forme un picrate ressemblant beaucoup à celui du vert d'iode, qui cristallise de sa solution alcoolique en petits prismes à irisation dorée. Cette matière colorante est aujourd'hui fort employée, surtout dans l'impression du calicot.

Vert de méthyle. — On peut préparer directement avec la méthylaniline ou plutôt avec un mélange de méthylaniline et de méthytoluidine des matières colorantes fort analogues à celles que l'on obtient par l'action de l'iodure de méthyle sur la rosaniline. Quand on oxyde ce mélange de méthylaniline et de méthytoluidine, on obtient ce qu'on appelle le violet de méthyle ou violet de Paris (voir page 424), qui diffère de celui d'Hofmann en ce qu'il conserve sa couleur à la lumière artificielle. En traitant ce violet par le chlorure de méthyle ou le nitrate de méthyle, on produit le *vert de méthyle*. On le sépare du violet inaltéré en additionnant la solution de chlorure de zinc et ajoutant peu à peu du carbonate de soude. Quand l'addition de ce carbonate cesse de produire un précipité violet, on concentre le liquide par évaporation ; par refroidissement, il se dépose des cristaux d'un chlorure double de zinc et de vert de méthyle. Ce vert semble différer du vert à l'iode en ce qu'il est plus soluble dans l'eau et ne se décompose pas quand on fait bouillir sa solution. Il donne des couleurs très-fraîches et teint la laine sans mordant.

Les violets dérivés des monamines tertiaires, donnent aussi des verts, lorsqu'on les traite convenablement par l'iodure ou le nitrate de méthyle.

Les principes généraux des méthodes employées pour teindre avec ces verts, sont les mêmes que pour les autres couleurs d'aniline.

Pour obtenir des tons pleins sur laine, Dale recommande de traiter d'abord le tissu par une solution de chlorure de chaux ; la fibre prend alors très-aisément la couleur. Quand on veut se servir des verts vendus sous forme de tannates insolubles, on les dissout dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Ce bain teint aisément la laine et la soie, seulement, pour cette dernière, la température doit être plus élevée.



VERT DE MÉTHYLE SUR CALICOT.

L'article connu dans le commerce sous le nom de *pâte de Pomone* (Pomona paste), étant soluble dans l'eau, n'exige pas l'emploi de l'alcool comme dissolvant. Pour teindre la laine, on l'emploie de la manière suivante : On prépare un bain contenant assez de silicate de potasse pour paraître savonneux au toucher ; on y manœuvre la laine à une température de 70°, jusqu'à ce qu'elle soit bien imbibée. On ajoute alors très-graduellement au bain la matière colorante, préalablement dissoute dans une petite quantité d'eau froide, et l'on manœuvre la laine jusqu'à ce qu'elle ait pris la teinte voulue. On s'en assure en joignant à la pièce quelques bandes de flanelle ; on en enlève une de temps en temps et on la plonge dans l'acide acétique très-étendu. Quand on est arrivé à la nuance désirée,

on enlève la pièce du bain et on l'entre dans un bain d'acide acétique très-étendu, maintenu à une température de 70°, et auquel on ajoute un peu de tannin ou d'extrait de galle, pour fixer la couleur. Si l'on veut que le vert tire sur le jaune, on ajoute au bain de l'acide picrique.

Pour teindre l'alpaga en vert d'aniline, on imbibe complètement l'étoffe et on la manœuvre dans un bain contenant, pour 5 kilog. de tissu : 120 grammes de vert d'aniline, 120 gr. d'ammoniaque concentrée et 120 grammes de silicate de soude ; puis on passe en bain de tannin et on entre de nouveau dans la cuve de couleur. Finalement, on avive en bain d'acide acétique assez fort.

Pour teindre le coton, on le manœuvre d'abord à fond dans un bain tannique contenant du sumac, des noix de galle ou des myrobolans et du bichlorure d'étain. On lave ensuite à l'eau et on teint à froid dans le bain de vert d'aniline.

On peut teindre la toile en vert d'aniline, après l'avoir mordancée au tannin et à l'acétate d'alumine. On laisse tremper les écheveaux pendant douze heures dans un bain tannique, préparé en faisant bouillir 4 kilog. de sumac dans l'eau ; après cela, on mordance avec de l'acétate d'alumine, fait en mélangeant la solution de 500 grammes d'alun avec celle de 750 grammes d'acétate de plomb. Les fils ainsi préparés sont manœuvrés dans le bain de vert à l'iode jusqu'à ce qu'ils aient la teinte voulue. Lorsque l'on veut une teinte jaune, on passe ensuite à l'acide picrique.

Pour l'impression, Sevez recommande 1 litre d'eau gommée, 250 grammes de vert en pâte et 150 grammes de bisulfite de soude. On chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à ce qu'il soit homogène et on laisse déposer pendant trois ou quatre jours ; on peut s'en servir alors pour l'impression. Cette couleur supporte le vaporisage et donne de meilleurs résultats sur la soie et la laine que sur le calicot.

Jaunes d'aniline. — En thèse générale, le jaune et l'orangé d'aniline diffèrent des matières colorantes précédemment

décrites, en ce qu'ils ne sont pas l'objet d'une fabrication particulière, mais se forment comme produits secondaires dans la préparation des autres couleurs.

La *chrysaniline* ou *phosphine* est un produit accessoire de la fabrication de la fuchsine ; suivant Hofmann, il a pour formule $C_{20}H_{17}Az_3$ et renferme par suite deux atomes d'hydrogène de moins que la rosaniline $C_{20}H_{19}Az_3$. Cette matière colorante a été extraite pour la première fois par Nicholson, des résidus de la fuchsine, en les soumettant pendant quelque temps à l'action d'un courant de vapeur et précipitant ensuite la chrysaniline par une addition d'acide azotique à la solution. Cette couleur est fabriquée aujourd'hui par MM. Brooke, Simpson et Spiller, mais leur procédé est tenu secret.

MM. Girard et Chapoteaut ont découvert en 1866 un autre composé jaune, produit par l'action des agents oxydants sur la toluidine. Il présente presque, sinon tout à fait, les mêmes caractères que la chrysaniline. D'après les analyses qui en ont été faites et aussi d'après son mode de formation, ce corps, auquel on a donné le nom de chrysotoluidine, est un homologue de la rosaniline et il a pour formule $C_{21}H_{21}Az_3$. Comme il y a très-peu de différence entre la composition centésimale de la chrysaniline et celle de la chrysotoluidine, il est possible que ces deux substances soient isomères, sinon identiques.

De fait, si la chrysotoluidine se prépare à l'aide de la toluiduine cristallisée, la chrysaniline s'extrait des résidus de fuchsine qui contiennent toujours de la toluidine liquide isomère avec la première.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la chrysotoluidine se rencontre, en même temps que la violaniline et la mauvaniline, dans le résidu insoluble de la fabrication de la fuchsine, et nous avons donné un procédé pour isoler de ce résidu la mauvaniline. Girard et De Laire traitent de la manière suivante la fuchsine brute, obtenue par l'action de l'acide arsénique sur l'aniline : On dissout 1,000 kilog. de produit brut dans 85 kilog. d'acide chlorhydrique étendus de 11,250 lit. d'eau bouillante. La

violaniline reste insoluble et on l'élimine par filtration. On ajoute à la liqueur filtrée 125 kilog. d'acide chlorhydrique, et on obtient par refroidissement 40 ou 45 kilog. de chlorhydrate de mauvaniline, mélangé d'un peu de rosaniline et de matières résineuses ; on filtre et on ajonte au liquide 625 kilog. de sel commun, ce qui détermine la précipitation de 30 ou 35 kilog. d'un mélange de sels de mauvaniline et de rosaniline. Après séparation de ces sels, on additionne le liquide de 83 kil. de carbonate de soude brut, contenant 60 % de carbonate pur.

On obtient ainsi un précipité qui pèse de 205 à 210 kil. et consiste presque entièrement en sels de rosaniline, mélangés cependant avec une petite quantité de sels de chrysotoluidine.

Après séparation de ce précipité, on sature complètement la liqueur filtrée par une addition de 37 kilog. de carbonate de soude, qui précipite la chrysotoluidine sous forme d'un précipité amorphe du poids de 37 à 40 kilog.

Pour le purifier, on fait bouillir 50 kilog. de ce précipité avec 1,125 lit. d'eau de chaux, contenant un peu de chaux en suspension ; après 4 ou 5 heures d'ébullition, on filtre et on acidule le liquide par l'acide chlorhydrique ; par refroidissement, il se dépose un sel cristallin de rosaniline, contenant un peu de chrysotoluidine et connu dans le commerce sous le nom de fuchsine jaune. Il est probable que cette couleur est identique, ou presque identique, avec le *cerise*, retiré des résidus de fuchsine par le procédé décrit plus haut.

Pour séparer la chrysotoluidine du résidu insoluble, on la chauffe, dans un vase de fonte émaillée, avec un peu d'eau et assez d'acide chlorhydrique pour neutraliser exactement la chaux. La chrysotoluidine fond et vient flotter à la surface de la solution concentrée de chlorure de calcium. On peut alors l'enlever avec une cuiller et la laver avec un peu d'eau froide.

On dissout ensuite 50 kilog. du produit dans un mélange bouillant de 900 lit. d'eau et 50 kilog. d'acide chlorhydrique. Dès que la dissolution est complète, on ajoute 5 kilog. de zinc et on maintient à l'ébullition pendant 8 heures ; par ce moyen, les

moindres traces de rosaniline se trouvent converties en leucaniline, et par suite éliminées. Après refroidissement, on neutralise exactement le liquide par le carbonate de soude et on précipite par une addition de 10 kilog. de sel marin. Le rendement est de 40 kilog. de chrysotoluidine amorphe.

Pour purifier cette chrysotoluidine, on la dissout dans 900 lit. d'eau bouillante légèrement acidulée ; on précipite par 25 kilog. d'une solution de soude caustique à 12 B., on lave le précipité avec de l'eau froide et on verse dessus 4 kilog. d'acide sulfurique. On le dissout alors dans 900 lit. d'eau chaude, on maintient à l'ébullition pendant 2 heures et on filtre après refroidissement. On précipite avec soin la solution par le carbonate de soude qui précipite environ 10 kilog. d'une matière jaune brunâtre, propre à la teinture des peaux. En ajoutant du sel marin à la liqueur filtrée, on obtient $12^{kil},5$ de chrysotoluidine presque pure. Après avoir recueilli et exprimé chacun de ces précipités, on les convertit en sulfate par l'addition de la quantité voulue d'acide sulfurique.

On peut préparer directement la chrysotoluidine à l'aide de la toluidine cristallisée, par l'actien de la chaleur sur son arséniate, mais comme ce sel est difficilement fusible, il est bon de l'additionner d'un excès d'acétate de toluidine. Il commence à fondre à 130° et se décompose à 150°, et il se forme une substance orangée. On peut substituer à l'acide arsénique du trichlorure de carbone ou du bichlorure d'étain. L'action est alors parfaitement régulière, bien qu'il se produise toujours une petite quantité de ditolylamine.

Pour purifier le produit brut, on le fait bouillir avec un excès de lessive de soude, en chassant par un courant de vapeur la toluidine inaltérée. On lave la base mise ainsi en liberté, on la dissout dans un léger excès d'acide chlorhydrique étendu et on précipite par un excès d'acide picrique. On peut purifier par la cristallisation le picrate acide de chrysotoluidine ainsi obtenu et isoler de nouveau la base par la soude.

La chrysotoluidine peut encore être obtenue aisément par l'action du nitrate de mercure sur l'acétate de toluidine.

La *chrysotoluidine* pure $C_{21}H_{21}Az_3$, est une poudre jaune amorphe, ressemblant à du chromate de plomb fraîchement précipité. Elle est peu soluble dans l'eau, même bouillante, mais se dissout aisément dans l'alcool, l'éther et la benzine. Quand on la soumet à la distillation sèche, elle donne de la ditolylamine. Elle se combine avec les acides pour former deux séries de sels, les uns neutres, les autres acides. Ceux-ci en général cristallisent bien ; les plus remarquables sont les nitrates. Les nitrates forment des aiguilles rouges et sont très-insolubles, de telle sorte que si l'on ajoute une solution étendue de nitrate de potasse à une solution assez concentrée d'un sel de chrysotoluidine, on obtient immédiatement un précipité cristallin de mononitrate. Le sel acide se forme en ajoutant de l'acide nitrique concentré à une solution de sel neutre. Sous l'influence de l'eau, il se décompose, perd la moitié de son acide et se convertit en sel neutre.



JAUNE D'ANILINE.

En traitant la chrysotoluidine par l'iodure de méthyle, trois de ses atomes d'hydrogène sont remplacés par du méthyle et l'on obtient l'iodure d'une nouvelle base, la *trimethylchrysotoluidine*, $C_{21}H_{18}(CH_3)\,3\,Az_3$ qui cristallise en brillantes aiguilles

cramoisies. Elles sont solubles dans l'eau et communiquent à la laine et à la soie une belle teinte rouge orangé.

Scheurer Kestner a obtenu une matière colorante orangé, en dissolvant la mauveine dans l'acide chlorhydrique étendu et traitant la solution par l'étain. Quand le métal est dissous et que la solution a perdu sa couleur violette, l'addition du sel marin produit un précipité que l'on recueille et que l'on exprime; on en extrait ensuite la matière colorante par l'alcool. Elle teint la soie et la laine en jaune orangé, mais s'oxyde aisément et passe au rouge.

La *diazoamidobenzine* et l'*amidodiphénylimide*, $C_{12}H_{11}Az_3$, sont des composés isomères obtenus par l'action de l'acide nitreux sur une solution alcoolique d'aniline; le premier se forme à la température ordinaire, le second à une température élevée. La diazoamidobenzine ou azodiphényldiamine, cristallise en brillantes aiguilles jaune d'or peu solubles dans l'alcool froid et insolubles dans l'eau. Son isomère, l'amidophénylimide, est une poudre jaune cristalline identique avec le produit obtenu par Schiff (1), en chauffant à 100° 1 partie de nitrate d'aniline dissoute dans 2 parties d'eau avec 3 parties de stannate de soude. La réaction est terminée quand une portion du liquide rougit par l'addition d'un acide. On laisse refroidir, on enlève l'acide stannique par l'acide chlorydrique et on purifie le résidu en le dissolvant à plusieurs reprises dans l'acide chlorhydrique bouillant et le précipitant chaque fois par l'ammoniaque. Légèrement acidulées, ses solutions teignent la soie et la laine en jaune citron foncé. Le picrate produit une teinte rouge; il donne une teinte bleue quand on le chauffe avec de l'aniline.

C'est un fait curieux que ces deux jaunes d'anilines isomères sont volatils et peuvent être enlevés aux tissus par la seule action de la chaleur. Cette circonstance nuit naturellement beaucoup à leur application dans la teinture.

Zinaline est le nom donné par Vogel à une matière colorante

---

(1) Comptes-rendus. LVI, 1234.

jaune, obtenue par l'action de l'acide nitreux sur des solutions de rosaniline. Cette substance est légèrement soluble dans l'eau bouillante, modérément soluble dans l'alcool chaud et teint la laine et la soie en un jaune orangé pâle, que l'ammoniaque fait virer au rouge. Elle se dissout, avec une coloration jaune, dans les acides concentrés et donne avec les alcalis une solution rouge vif dans laquelle les acides précipitent la zinaline sans altération. Cette substance, à laquelle Vogel assigne la formule $C_{20}H_{19}Az_2O_3$ fond au-dessous de 100°, dégage d'abondantes vapeurs jaunes à une température plus élevée et s'enflamme ensuite avec une légère détonation.

On obtient aussi à l'aide des liqueurs mêmes de la préparation, une matière colorante qui teint la soie et la laine en une belle couleur jaune d'or. Pour la préparer, on traite ces liqueurs par le nitrate de mercure, après avoir précipité le rouge par le sel marin. Ce jaune est peu soluble dans l'eau bouillante, mais se dissout aisément dans l'alcool.

Jacobsen obtient une matière colorante jaune, par l'action de 4 parties de nitrate mercureux sur 10 parties de chlorhydrate d'aniline dissoutes dans 40 parties d'eau. Au bout de 24 heures, on redissout le précipité dans l'eau bouillante et, par refroidissement, on l'obtient à l'état de pureté parfaite.

Falsification. — Les substances que l'on rencontre dans le commerce sous le nom de jaunes et d'orangés d'aniline sont le plus souvent des mélanges de matières colorantes jaunes et rouges. Le jaune de naphtaline et le phénol nitré sont vendus le plus souvent comme jaune d'aniline et, à l'examen, se trouvent n'être autre chose que de l'acide picrique ou du jaune de naphtaline. On peut reconnaître la plupart de ces mélanges par l'examen microscopique ou en traitant la substance par l'eau froide. Le corps le plus employé pour l'adultération est l'acide picrique; on peut le reconnaître à ce qu'il donne de l'acide isopurpurique violet quand on le traite par le cyanure de potassium et de la chloropicrine, quand on le traite par le chlorure de chaux. La chloropicrine se reconnaît d'ailleurs à son odeur

piquante caractéristique. La chrysaniline contient en général de l'arsenic dans une proportion qui va quelquefois jusqu'à 5 % et même plus. La présence de l'acide picrique est évidemment nuisible ; non-seulement il diminue le brillant de la teinte jaune, mais encore il a une action funeste sous d'autres rapports.

CHAPITRE XV.

BRUNS D'ANILINE. — NOIR D'ANILINE.

Marrons et bruns d'aniline. — Ces couleurs ne sont que d'une importance secondaire en teinture. Un des premiers brevets pris fut celui de MM. Girard et De Laire pour la production d'un marron : à 4 parties de chlorhydrate d'aniline sec en fusion, on ajoute 1 partie de fuchsine sèche et aussitôt que la dissolution est complète, on porte rapidement la température à 240°, point d'ébullition du chlorhydrate et on l'y maintient jusqu'à ce que la masse violette devienne tout à coup marron. Ce point est généralement atteint en deux heures. Il se produit des vapeurs jaunâtres, ayant une odeur alliacée particulière rappelant celle du cyanure phénylique et qui paraissent aussitôt que le changement que nous venons de signaler se produit. Cette matière colorante est soluble dans l'eau, l'alcool et les acides et peut être employée directement en teinture ; on peut aussi la purifier en précipitant sa solution aqueuse par le sel marin. Elle donne de belles teintes sur la soie et sur le cuir. Il est assez probable que cette substance est un dérivé impur de la chrysotoluidine.

Schulz prépare un beau grenat en faisant passer un courant d'acide nitreux dans de la rosaniline très-divisée, en suspension dans une solution de soude ou d'ammoniaque. Cette matière colorante communique à la soie et à la laine mordancées de riches teintes, variant depuis le puce jusqu'au grenat.

On rencontré aussi dans le commerce un brun fabriqué par l'action d'un nitrite alcalin sur la phénylènediamine. La phénylènediamine employée se prépare en soumettant la binitrobenzine à l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Jacobsen prépare des bruns par l'action des agents oxydants sur la rosaniline. Un de ses procédés consiste à chauffer à 100° du formiate d'aniline avec une solution concentrée de chromate d'ammoniaque. Dans un autre procédé, on chauffe dans un grand vase de l'acide picrique avec deux fois son poids d'aniline commerciale. L'acide picrique se dissout tout d'abord en formant un liquide huileux orangé, mais qui brunit à mesure que la température s'élève et, à 110° ou 120°, il se dégage une grande quantité de vapeurs. On maintient la température à 140 ou 150°, jusqu'à ce que les fumées ammoniacales cessent de se dégager et qu'une petite portion du mélange projetée dans l'eau lui communique une faible couleur jaune. Ce résultat demande, en général, quelques heures. On verse ensuite la masse noire dans de l'acide chlorhydrique, en ayant soin d'agiter constamment, et, pour enlever l'aniline inaltérée et une matière rouge étrangère, on la lave bien et on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'acide très-étendu. Finalement, on la recueille, on la lave avec une solution alcaline et ensuite avec de l'eau pure.

Cette matière colorante est insoluble dans l'eau, mais lorsque sa préparation n'a pas été faite à une trop haute température, elle est complètement soluble dans l'alcool. Avant d'ajouter la solution alcoolique au bain de teinture, on l'acidule par l'acide sulfurique et on l'additionne de glycérine.

On peut aussi purifier la couleur brute en la dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, versant la solution dans l'eau, et précipitant par le sel marin. Ainsi préparée, elle est plus soluble dans l'alcool.

Cette matière colorante teint la soie en rouge de corinthe et la laine en brun foncé, avec un reflet violet.

M. H. Koechlin emploie la matière colorante brune signalée par Hofmann dans son étude sur l'action des agents oxydants sur la rosaniline. On peut fixer cette couleur sur la laine en imprimant un mélange d'eau gommée avec 2 parties d'acide oxalique et 1 partie de chlorate de potasse, auquel on ajoute

une solution alcoolique de fuchsine à 50 grammes par litre. On peut varier la teinte du brun obtenu, en employant moins d'acide oxalique et de chlorate de potasse, ce qui produit une teinte plus rouge. En ajoutant de l'extrait neutre d'indigo, on peut obtenir toutes les teintes jusqu'au noir.

On peut encore fixer ce brun sur coton au moyen de l'albumine : On le prépare dans ce but en faisant agir l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse sur la fuchsine. Le produit qui est insoluble dans l'eau, après avoir été lavé complètement, est prêt à être employé. Il est soluble dans l'alcool et dans l'acide sulfurique concentré ; l'eau le précipite de ces deux solutions.

Wise prépare un brun de la manière suivante :

On chauffe pendant quelques heures, à une température qui peut varier de 140 à 200°, un mélange à parties égales de rosaniline et d'acide formique, auquel on ajoute une demi-partie d'acétate de soude. Ce mélange forme alors une masse orangée ; après refroidissement, on la mêle avec trois parties d'aniline et on chauffe de nouveau pendant une heure ou deux, mais, cette fois, à une température d'environ 230°, quand la réaction est terminée, on dissout le précipité brun dans l'acide chlorhydrique étendu et on prccipite la matière colorante par le sel marin.

Sieberg prépare une matière colorante brune par l'action de l'aniline sur le mélange brut de violaniline, mauvaniline et chrysotoluidine obtenu comme résidu insoluble de la fabrication de la fuchsine. Dans ce but, on mélange 5 kilog. de résidu avec 10 kilog. de chlorhydrate d'aniline fondu et on chauffe la masse jusqu'à ce que la couleur brune soit complètement développée, ce dont on peut s'assurer en en dissolvant un peu dans l'alcool. Dès que la réaction est terminée, on verse le produit, en agitant constamment, dans 250 litres d'eau bouillante, dans lesquels on a dissous 20 kilog. de carbonate de soude cristallisée. On lave à plusieurs reprises avec de l'eau la masse brune goudronneuse ainsi obtenue. Pour la rendre propre à l'usage, on en dissout 2 $^1/_2$ lit. dans 20 lit. d'alcool et on ajoute 30 lit. d'eau,

en ayant soin d'agiter constamment ; on laisse ensuite reposer et on décante le liquide clair coloré en brun.

La plupart des bruns d'aniline sont solubles dans l'eau bouillante et peuvent être employés directement pour la teinture. La laine et la soie n'exigent pas de mordant ; avec le coton, on emploie l'albumine ainsi que des procédés semblables à ceux déjà décrits, en traitant des autres couleurs d'aniline. On peut, dans la plupart des cas, produire une teinte plus jaune par l'emploi d'une faible proportion d'acide picrique ; pour produire une teinte rouge, au contraire, on ajoute au bain de la fuchsine.



BRUN D'ANILINE.

Noir d'aniline. — Cette matière colorante est d'une nature très-mal définie et diffère considérablement des autres couleurs d'aniline préalablement décrites, en ce qu'elle est complètement insoluble dans l'eau et dans l'alcool, dans l'eau de savon et dans les liqueurs acides ou alcalines. Il en résulte qu'on doit la produire sur la fibre elle-même. Elle donne sur coton une teinte noire veloutée que les acides font passer au vert sombre et qui reprend sa couleur primitive sous l'influence des alcalis. Les solutions étendues de bichromate de potasse donnent de l'intensité à la couleur et les hypochlorites la détruisent lentement. Cependant, lorsqu'on soumet un noir d'aniline à l'action

d'une solution d'hypochlorite, seulement jusqu'à ce qu'il ait pris une teinte rouge, puisqu'on le lave et qu'on l'expose à l'air, il noircit de nouveau.

Les procédés d'impression du noir d'aniline sont très-nombreux et très-variés. Le premier est celui qui a été employé en 1860 par M. John Lightfoot, d'Accrington, et qui a été breveté en France en janvier 1863. Cette couleur présente ceci de particulier qu'elle n'existe pas dans le mélange qu'on imprime sur l'étoffe, mais s'y développe peu à peu par suite des réactions entre les différents corps qui constituent le mélange.

La première formule employée était la suivante :

Amidon $^3/_4$ de kilog. pour	$4^{lit},5$ d'eau
Aniline	240 gr.
Acide chlorhydrique	240 —
Sel ammoniac	120 —
Solution de nitrate de cuivre (à 25° B)	60 —
Chlorate de potasse	120 —

Dans le brevet de 1863, la formule était considérablement modifiée et les proportions étaient les suivantes :

Aniline	240 gr.
Acide chlorhydrique	240 —
Acide acétique	600 —
Perchlorure de cuivre (à 25° B)	240 —
Sel ammoniac	120 —

On ajoutait à ce mélange $4^{lit},5$ de pâte d'amidon contenant 130 grammes de chlorate de potasse en solution ; et lorsqu'il s'agissait de teindre et non d'imprimer, on laissait de côté l'épaississant. Les tissus teints ou imprimés étaient exposés pendant trois jours à la chambre d'oxydation, puis lavés et passés en bain de savon ou dans une solution étendue de chlorure de chaux, ce qui produisait un noir très-foncé. Pendant le séjour dans la chambre d'oxydation, l'acide décompose le chlorate de potasse et l'acide chlorique mis en liberté, réagissant, en même temps que le chlorure de cuivre, sur l'aniline, produit le noir d'aniline insoluble qui reste fixé sur le tissu.

En raison de sa beauté et de son brillant, ce noir fut d'abord

employé en Angleterre, en France, en Suisse et en Allemagne ; mais l'excès d'acide et le chlorure de cuivre attaquaient tellement les rouleaux et les râcles des machines à imprimer que le procédé dut bientôt être abandonné. En outre, le mélange ne se conservait pas pendant longtemps même à la température ordinaire ; la réaction qui détermine la formation du noir d'aniline se produisait dans le mélange même, de sorte que la matière colorante, ne se produisant plus sur la fibre, n'y adhérait plus. Le procédé est cependant encore en usage pour l'impression au bloc.

Lauth réussit à obvier à ces inconvénients en substituant au chlorure de cuivre acide le sulfure de cuivre insoluble, et, en janvier 1865, il prit son brevet pour le nouveau procédé. Sa formule était la suivante :

Eau	5 lit.
Amidon	1000 gr.
Sulfure de cuivre	250 —

On faisait bouillir le mélange et on laissait refroidir.

On préparait d'autre part un second mélange ainsi composé :

Eau	1850 gr.
Amidon grillé	1200 —
Eau gommée	1000 —
Chlorhydrate d'aniline	800 —
Sel ammoniac	100 —
Chlorate de potasse	300 —

Après refroidissement, on incorporait les deux mélanges et on imprimait à la manière ordinaire. On développait la couleur en exposant le tissu pendant 24 heures dans la chambre d'oxydation, à une température d'environ 20°, et lavant ensuite complètement. Dans ce mélange, le sulfure de cuivre se transforme graduellement en sulfate par l'action oxydante de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse et il agit alors comme le fait le chlorure de cuivre dans le procédé Lightfoot.

Comme, au moment de l'impression, le mélange ne contient pas de sel soluble de cuivre et que ce sel ne s'y forme que peu à peu après application sur le tissu, les rouleaux et les râcles

ne sont pas attaqués. En outre, le mélange peut être conservé pendant fort longtemps dans un endroit frais.

Le sulfure de cuivre employé dans ce procédé se prépare en précipitant une solution chaude de sulfate de cuivre par du sulfure de sodium, obtenu en faisant bouillir des fleurs de soufre avec une lessive de soude caustique. Il n'y a plus ensuite qu'à recueillir et laver le précipité noir ainsi produit.

La nature de l'acide qui entre dans la composition du sel d'aniline n'est nullement indifférente. Ni l'acétate, ni le citrate ne donnent de bons noirs, tandis que le chlorhydrate et le nitrate donnent de bons résultats. Plus le sel d'aniline est acide, plus la couleur se développe rapidement et plus la teinte est foncée. Malheureusement, quand on emploie un grand excès d'acide, non-seulement les rouleaux sont attaqués, mais la fibre elle-même est altérée.

M. C. Kœchlin a modiflé le procédé de Lauth en substituant du tartrate d'aniline au chlorhydrate. Ce sel a l'avantage de pouvoir être appliqué sur les tissus les plus délicats. En outre, il n'attaque pas les mordants déposés en même temps sur les pièces en vue de la production d'autres couleurs.

La formule de Kœchlin est la suivante :

Eau	10 lit.
Amidon	2 kilog.
Amidon grillé	2 —
Aniline	2 —
Chlorure d'ammonium	4 —
Chlorate de potasse	1 —

On fait bouillir jusqu'à ce que le mélange soit homogène et, après refroidissement, on ajoute 1 kilog. de sulfure de cuivre en pâte et 2 kilog. d'acide tartrique.

M. Sacc a réussi à obtenir des bruns-olive foncés avec le mélange suivant :

Eau	300 gr.
Amidon	36 —
Aniline	20 —
Chlorate de potasse	15 —
Acétate de cuivre	15 —
Acide nitrique	10 —

Dulio a proposé d'employer une pâte préparée en mélangeant 100 grammes d'aniline, 80 d'acide chlorhydrique, 10 d'oxyde noir de manganèse et 1 litre d'eau. La couleur, d'abord verte, noircit sous l'influence de l'ammoniaque.

L'action de l'oxyde manganèse sur un sel acide d'aniline a été utilisée par Lauth. Il a proposé de teindre ou imprimer les fils ou les tissus végétaux en les imprégnant d'abord d'un sel de manganèse, puis les passant dans un bain étendu de soude caustique, pour précipiter l'oxyde manganeux et finalement convertissant ce corps en peroxyde, par un passage en chlorure de chaux. On lave et on entre dans un bain de sel d'aniline contenant, par litre d'eau, 50 grammes d'aniline, 100 grammes d'acide chlorhydrique et 150 grammes d'acide sufurique. Les parties mordancées prennent une teinte verdâtre qui devient noire par un passage en lessive de savon ou en bain alcalin faible.

On peut accroître l'intensité de la couleur en traitant les pièces par une solution étendue de bichromate de potasse ou un mélange de chlorate de potasse, de chlorure ammonique et de sulfate de cuivre (1 gramme de chaque par litre). Pour terminer, on lave les pièces et on les passe en bain de savon bouillant. Lorsqu'il s'agit de teindre la laine, la soie ou autres fibres animales, on dépose le peroxyde de manganèse par une immersion dans une solution faible de manganate ou de permanganate de potasse et l'on teint comme nous venons de le dire. Ce procédé donne un très-beau noir, mais le mordançage est très-long et la couleur s'enlève légèrement par le frottement.

Les recettes suivantes, dont les deux premières sont dues à M. Spirk sont aussi très-pratiques :

Eau.	6 lit.
Aniline.	1000 gr.
Chlorate de potasse	625 —
Chlorure d'ammonium.	625 —

On fait bouillir un quart d'heure et, lorsque le mélange est presque froid, on ajoute, en agitant constamment, 1,000 grammes d'acide tartrique dissous dans 1 litre d'eau.

Pour l'usage, à 1 litre de mélange on ajoute 135 grammes d'amidon et 135 grammes de dextrine ; on fait bouillir jusqu'à dissolution complète, puis, au moment d'imprimer, on ajoute 60 grammes de sulfure de cuivre.

Eau.	3	lit.
Amidon.	150	gr.
Gomme adragante.	7,5	—
Dextrine.	42	—
Chlorate de potasse.	90	—
Chlorure d'ammonium	75	—

On fait bouillir jusqu'à dissolution, puis, après refroidissement, on ajoute 240 grammes d'aniline et, au moment d'imprimer, 75 grammes de sulfure de cuivre.

Eau.	6	lit.
Amidon	300	gr.
Gomme adragante.	150	—
Amidon grillé.	750	—
Chlorate de potasse.	200	—

On fait bouillir jusqu'à dissolution ; puis, après refroidissement, on ajoute 400 grammes de chlorhydrate d'aniline et, au moment d'imprimer, 200 grammes de sulfure de cuivre.

Solution d'amidon.	5	lit.
Solution de dextrine.	5	—
Solution de gomme adragante.	5	—
Chlorate de potasse.	500	gr.
Chlorhydrate d'aniline.	1000	—

Avant d'imprimer, on incorpore 330 grammes de sulfure de cuivre.

Une fois que les pièces sont imprimées, on les expose pendant 24 ou 48 heures à la chambre d'oxydation à une température d'environ 25°, puis on les passe, d'abord dans un bain alcalin à une température de 75° et ensuite dans un bain de savon. Si les blancs sont ternes, on peut les aviver par un passage en solution faible de chlorure de chaux,

On peut préparer une pâte de noir d'aniline propre à l'impression à l'albumine, en chauffant vers 60° une solution de 40 gr.

de chlorate de potasse, 32 grammes de sel ammoniac, 80 grammes de sulfate de cuivre et 80 grammes de chlorhydrate d'aniline dans un litre d'eau. En quelques minutes, il se produit une puissante réaction et il se forme de la mousse sur le liquide. On l'abandonne à lui-même pendant quelques heures et, si le noir n'est pas complétement développé, on chauffe de nouveau le mélange à 60° et on l'expose à l'air pendant un jour ou deux. On le lave ensuite complétement pour enlever tous les sels solubles, et il est alors prêt à être employé.

Jarosson et Muller ont breveté un procédé de fabrication du noir d'aniline, dans lequel le sel de cuivre généralement en usage est remplacé par du chlorure de fer. On mordance le tissu avec ce sel et, pour cela, on le plonge dans un bain préparé en dissolvant 3 kilog. de fer dans 9 litres d'eau et 10 kilog. d'acide chlorhydrique et étendant ensuite d'eau jusqu'à ce que le liquide marque 12° B. On expose alors le tissu pendant 12 heures à la chambre d'oxydation, puis on le manœuvre dans un bain contenant, pour 30 kilog. de coton, 3 kilog. d'aniline et 5 kilog. d'acide chlorhydrique, auxquels on a ajouté une solution de 2 kilog. de chlorate de potasse dans 27 litres d'eau. On chauffe alors les pièces de 3 à 5 heures dans un vase fermé à une température de 33° et on élève peu à peu cette température jusqu'à 50°. Finalement on fixe la couleur par un passage en bain de bichromate.

Schlumberger a proposé d'imprimer le noir d'aniline avec un mélange fait en ajoutant 10 % de ferrocyanure d'aniline à du chlorate d'aniline épaissi. Le ferrocyanure d'aniline employé dans cette réaction se prépare en mélangeant 2 kilog. d'aniline avec 2 kilog. d'acide chlorhydrique à 19° B et ajoutant à ce mélange une solution de $2^{kil},4$ de ferrocyanure de potassium dans $4^{lit},2$ d'eau. On dissout le ferrocyanure dans l'eau bouillante et, aussitôt que la température est descendue à 57°, on ajoute le sel d'aniline. Après refroidissement, on jette sur un filtre la pâte cristalline de ferrocyanure d'aniline et on laisse égoutter. Cette pâte doit peser environ $4^{kil},7$. Elle a l'inconvé-

nient de ne pouvoir être conservée longtemps ; elle prend en effet une teinte violette, surtout lorsqu'elle se trouve exposée à la lumière.

La composition du noir d'aniline n'est pas connue, non plus que la théorie de sa formation. Il semble probable, cependant, qu'il est formé par le mélange de deux couleurs, l'une un brun noir, produit par l'action des agents chlorurants sur le sel d'aniline, l'autre un bleu-noir violet foncé qui serait peut-être un produit d'oxydation du sel d'aniline. Le premier est le plus stable et résiste à l'action de la plupart des agents chimiques, tandis que le dernier, bien que résistant au savon, est verdi par la moindre trace d'acide libre. Ces deux couleurs combinées constituent le noir d'aniline ordinaire.

D'après Brandt, la composition des noirs d'aniline fixés sur les fibres textiles diffèrent considérablement suivant le procédé employé, ainsi que cela résulte de la résistance qu'ils opposent à l'action de la lumière et à celle des agents chimiques. Plus le noir est foncé, mieux il résiste aux agents susceptibles de l'altérer. Un noir produit en présence d'un excès d'aniline est toujours meilleur teint qu'un noir formé en présence d'un excès d'acide ; ce dernier est toujours sujet au verdissement. Cependant, comme le chlorate de potasse ne se décompose que lentement en présence d'un excès d'aniline, il est bon de lui substituer dans ce cas, du chlorate d'aniline ; le développement de la couleur est aussi plus rapide, puisque le chlorate d'aniline lui-même est appliqué sur le tisssu au lieu de se former par la double décomposition du chlorhydrate d'aniline et du chlorate de potasse.

Certains noirs d'aniline résistent très-bien à l'action des agents chimiques, tandis que d'autres prennent une teinte vert-olive au contact de l'air chargé de vapeurs sulfureuses ; il en résulte que si, dans les magasins où on conserve des tissus teints ou imprimés au noir d'aniline, on brûle du gaz contenant un peu de soufre, tous les plis des pièces verdissent plus ou moins par l'action de l'acide sulfureux produit.

Le noir d'aniline peut être considéré comme le résultat d'un mélange de couleurs produits par deux réactions différentes : la décomposition du chlorate d'aniline et l'oxydation de l'aniline elle-même. Dans la décomposition du chlorate d'aniline, il se forme des dérivés de substitution de l'aniline, et les différents degrés auxquels la substitution a lieu, pourraient peut-être rendre compte des différents résultat observés.

La présence du cuivre a été généralement considérée comme essentielle à la production du noir d'aniline, mais M. Lightfoot s'est récemment assuré qu'un certain nombre d'autres métaux sont susceptibles de le remplacer dans la réaction. Il a opéré en imprimant avec un rouleau de bois. sur un tissu bien blanchi, un mélange épaissi de chlorate d'ammoniaque et de chlorhydrate d'aniline, contenant un excès d'aniline.

Il mettait ensuite ce tissu encore humide au contact de différents métaux, maintenait ce contact pendant un quart d'heure et exposait les pièces pendant 12 heures dans une atmosphère humide et chaude. Il passait ensuite en bain alcalin. Les métaux essayés furent le cuivre, le fer, le vanadium, l'uranium, le nickel, le plomb, le zinc, l'antimoine, l'étain, le manganèse, le chrome, le bismuth, l'arsénic, le titane, le tungstène, le cadmium, le molybdène, le mercure, l'argent, l'or, le platine, le palladium, le rhodium, l'iridium, l'osmium, le ruthenium, le cobalt, l'aluminium, le magnésium, le thallium, le lithium, le lanthane, le didyme, l'erbium, l'yttrium, le tantale et le niobium ; en outre le selenium et le tellure. Les résultats ont montré que le meilleur noir est produit par le vanadium, puis viennent le cuivre, l'urane et enfin le fer. Les autres métaux n'ont donné que peu ou point de coloration.

On a reconnu que les noirs d'aniline obtenus par des procédés dans lesquels on n'emploie point de sels de cuivre doivent leur formation à la présence de ce métal dans les vases qui ont servi à la préparation des mélanges ou à l'emploi, pour l'impression, de rouleaux de cuivre ou de bronze. La moindre trace de cuivre suffit pour produire le noir, bien qu'une proportion plus

considérable facilite beaucoup son développement. M. Lightfoot a trouvé qu'un souverain ou un schilling qui n'avaient aucun effet sur son tissu préparé, agissaient après avoir été violemment agités dans un bain qui contenait quelques pièces de cuivre. La pièce d'or donnait une marque grise et la pièce d'argent un ton presque noir.

On a pensé également que la présence du chlorure d'ammonium était indispensable à la formation de la couleur ; mais Reineck a préparé du noir d'aniline, sans employer de composé ammoniacal, en mélangeant des poids égaux d'aniline, d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse avec une petite proportion de chlorure de cuivre et une quantité d'eau suffisante et abandonnant la solution à l'évaporation spontanée. La poudre noire ainsi obtenue, après avoir été bien lavée à l'eau, ne laissait aucun résidu à la calcination.

D'après Reineck, le noir d'aniline est une base puissante à laquelle il donne le nom de *nigraniline*. Quand on plonge un tissu de coton dans une solution de chlorhydrate d'aniline et de chlorate de potasse contenant une petite quantité de chlorure de cuivre et qu'on l'expose ensuite à l'air, il prend une teinte vert foncé qui, sous l'influence des alcalis, se change en noir violet. Le composé vert foncé est le chlorhydrate de la base ; l'action d'un alcali met la base noire en liberté. Cette base est plus puissante que l'aniline et la déplace de ses sels. Il en résulte que si l'on teint une pièce de coton légèrement, comme nous l'avons dit plus haut, puisqu'on la traite par un alcali et qu'on la plonge dans une solution de chlorhydrate d'aniline, elle prendra immédiatement une teinte verdâtre, même si l'aniline est en excès. Un morceau de coton faiblement teint en noir d'aniline est un bon réactif de la présence des acides ou des alcalis et le même morceau peut servir plusieurs fois sans perdre de sa sensibilité. Quand il a été verdi par un acide, il faut le bien laver à l'eau distillée, et alors il passe au violet sous l'influence d'un liquide même très-faiblement alcalin comme l'eau de source. Quand on traite par l'acide sulfurique concentré le précipité

noir verdâtre obtenu par la méthode de Reineck, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se produit une solution violette. En évaporant cette dernière, on obtient un résidu gris-noir, qui est, en apparence, le sulfate de la base.

Dans la teinture en noir d'aniline, comme dans la préparation des autres couleurs d'aniline, la nature de l'aniline est une question fort importante, et ni l'aniline, ni la toluidine pures ne donnent de résultats satisfaisants. Les huiles d'aniline généralement employées dans ce but peuvent être séparées par la distillation fractionnée en quatre portions :

1° De 60 à 65 % d'aniline presque pure, bouillant entre 180° et 185° ;

2° De 18 à 22 % d'un mélange d'aniline et de toluidine, bouillant entre 185° et 192° ;

3° De 8 à 9 % de toluidine presque pure, bouillant entre 192° et 198° ;

4° De 4 à 6 % de résidu, bouillant au-dessus de 198° et consistant en xylidine, cumidine, etc. ;

La densité de ces portions est la suivante :

1.	De	2°,75	à	3°,4	Baumé.
2.	«	1°,6	à	2°,1	«
3.	«	0°,6	à	1°,0	«
4.	«	0°,5			

L'aniline pure de Coupier a une densité de 3°,5 B ; la toluidine ordinaire 0°,88 et la pseudotoluidine 0°,50. L'aniline pure de Coupier et les anilines bouillant à des températures comprises entre 180 et 185° donnent des noirs brillants et foncés. La pseutoluidine et les produits bouillant entre 185 et 192°, donnent aussi de bons noirs, mais avec une teinte bleue. La toluidine ordinaire de Coupier et les produits bouillant au-dessus de 198° donnent de mauvaises teintes comprises entre le brun et le noir.

La toluidine est certainement nuisible à l'obtention de la couleur, lorsqu'elle se trouve dans le mélange en trop grande quantité ; comme elle a une densité comparativement faible, il

est évident que le poids spécifique des huiles employées donne d'importantes indications sur leur valeur pour la production du noir d'aniline. Si la densité de l'huile est supérieure à 3°,5 B, en général, elle contiendra de la nitrobenzine.

Les anilines dont la densité est comprise entre 3°,5 et 2° B, donnent des noirs satisfaisants ; au-dessous de 2°, elles contiennent trop de toluidine.

Bien que cette méthode de déterminer la valeur de l'aniline ait l'avantage d'être simple et rapide, on obtient des résultats bien plus exacts en soumettant le liquide à la distillation fractionnée et notant la quantité qui passe entre 180° et 195°.

Hartmann détermine la valeur d'un échantillon d'aniline, en observant le rendement de noir d'aniline qu'il fournit comparativement avec une quantité connue d'aniline de Coupier.

Bien que l'on sût depuis longtemps que le bichromate de potasse, en solution suffisamment concentrée, a une action très-puissante sur certains sels d'aniline et produit un précipité noir, cependant toutes les recherches faites jusque dans ces dernières années pour appliquer ce résultat à la teinture étaient restées sans résultat. Ainsi lorque la solution mélangée de sel d'aniline et de bichromate de potasse est très-étendue, le tissu que l'on y plonge ne se teint pas du tout ; si elle est concentrée il se forme bientôt un précipité noir dans le bain.

On a essayé d'obvier à cet inconvénient en refroidissant les solutions presque jusqu'à leur point de congélation, mais, comme le chromate d'aniline est comparativement insoluble à une basse température, il cristallisait dès que les solutions étaient assez concentrées pour qu'il y eût production de matière colorante et les cristaux, en se déposant sur le tissu, produisaient des taches. En outre, quand on enlevait le tissu et que sa température s'élevait, il pouvait, dans le voisinage de ces taches être brûlé par la chaleur dégagée dans la décomposition du chromate d'aniline.

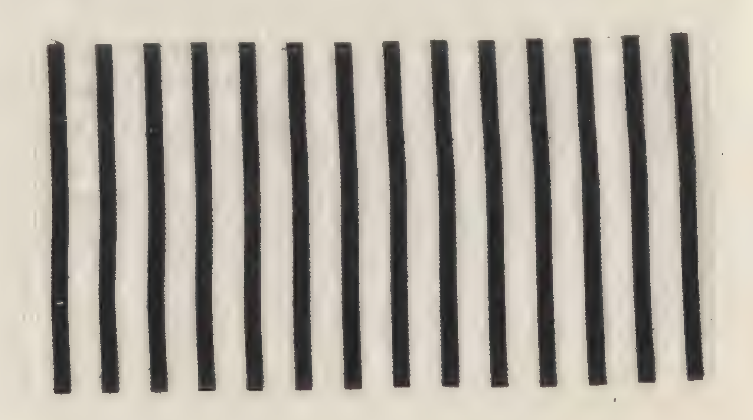
M. J. Persoz est parvenu à vaincre ces difficultés en tendant les pièces et répandant dessus les solutions d'aniline et de

bichromate, soit alternativement, soit simultanément, à l'aide de brosses horizontales animées d'un mouvement vertical. Ces solutions se mêlent très-intimement sur le tissu et c'est sur la fibre même que se fait la réaction productrice du noir. Le tissu prend d'abord une teinte verte très-foncée qui passe au noir pur quand on le lave et qu'on le passe au bain de savon.

En imprimant préablement le tissu avec une matière grasse ou résineuse, on créé des réserves et on obtient des dessins blancs sur fond noir.

Persoz a trouvé que les sels neutres d'aniline ne donnent pas de bons résultats. Il en est de même des sels à acides organiques tels que l'acétate ou l'oxalate. Les sels d'aniline qui conviennent le mieux à cette réaction sont les sels à deux équivalents d'acide. Les sulfates donnent un noir rougeâtre et les chlorhydrates et nitrates un noir à reflet bleu ou violet. Comme on peut s'y attendre, un mélange de bisulfate et de bichlorhydrate donne d'excellents résultats. Il est nécessaire d'employer une solution de bichromate de potasse plutôt concentrée et ne contenant pas moins de 8 % de ce sel.

Le noir d'aniline est très-estimé pour l'impression sur coton, en raison de son brillant et de sa solidité. Il prend une teinte



NOIR D'ANILINE.

grisâtre par une longue exposition à l'air et à la lumière, mais on lui rend sa couleur primitive en le traitant par une solution alcaline ou par un bain de savon. On a éprouvé de grandes difficultés à teindre la soie et la laine avec cette couleur, mais, en 1865, M. Lightfoot breveta un mode de traitement de la laine à l'aide duquel on pouvait la teindre en noir d'aniline. Ce procédé est le suivant : On prépare une solution de 500 grammes de chlorure de chaux dans 4^{lit},5 d'eau et on plonge la laine à 100° dans un bain contenant, pour 5 litres d'eau, 3500 grammes de solution de chlorure de chaux et 500 grammes d'acide chlorhydrique ; on manœuvre jusqu'à ce que la laine prenne une teinte jaune.

On la lave alors completement et elle peut alors être teinte par le procédé de Lauth ou celui de Lightfoot.

Suivant Laüber, on peut imprimer le coton en gris d'aniline par le procédé suivant :

Dans 3^{lit},5 d'eau, on dissout 625 grammes de chlorate de potasse, et, après refroidissement, on introduit dans le liquide : 6^{lit},5 d'eau gommée par kilog., 312,5 grammes de sel ammoniac, 1500 grammes de tartrate chromo-potassique à 30° B., 200 gr. d'aniline ; et 1160 grammes d'acide tartrique. On résume le tout jusqu'à ce que les sels soient complètement dissous.

Le tartrate chromo-potassique se prépare en dissolvant 960 grammes de bichromate de potasse dans 3 litres d'eau bouillante et, quand la solution est refroidie jusqu'à 43°, ajoutant 1440 grammes d'acide tartrique en poudre fine. On place le vase dans l'eau froide afin d'éviter toute élévation de température. L'impression doit se faire d'une façon continue et ne pas s'arrêter jusqu'à ce que les dernières pièces quittent les plaques desséchantes. On pend alors les pièces pendant 48 heures dans la chambre chaude, à une température d'environ 40°, puis on les lave, on les sèche et on les finit. On peut obtenir des tons plus clairs en étendant le mélange avec de l'eau gommée.

Castelhaz prépare un gris d'aniline par l'action de l'aldéhyde sur une solution acide de mauveine, mais la couleur est alors

d'un prix très-élevé. Voici comment on la prépare : on dissout 5 kilog. de mauveine en pâte dans 5^{kil},5 d'acide sulfurique à 66° B; on ajoute peu à peu 3 kilog. d'aldéhyde et on abandonne le mélange à lui-même pendant 4 ou 5 heures. On le verse alors dans l'eau, on filtre la solution et on précipite la matière colorante par le sel marin.

On peut la purifier aisément par des solutions et des reprécipitations successives.

Pour préparer cette couleur pour l'impression, on mélange une partie de la solution de *gris de Castelaz* avec quatre parties d'une pâte réductrice faite de la manière suivante : On fait bouillir 4^{lit},5 d'acétate d'alumine et 4^{lit},5 d'eau avec 1^{kil}.5 d'amidon, jusqu'à ce que ce dernier soit dissous, et on ajoute alors 240 grammes d'arsenic dissous dans $^1/_2$ litre de glycérine. On vaporise les pièces pendant $^1/_2$ heure.

CHAPITRE XVI.

COULEURS DÉRIVÉES DU PHÉNOL, DE L'ACIDE CRÉSYLIQUE ET DE LA NAPHTALINE.

Outre les nombreuses matières colorantes dérivées de l'aniline que nous venons de décrire dans les chapitres précédents, il y en a d'autres qui, bien que n'étant pas des « couleurs d'aniline » se préparent à l'aide de produits provenant de la distillation du goudron. Nous nous proposons, dans ce chapitre, de décrire les différents corps extraits du goudron qui donnent naissance à ces couleurs et aussi de décrire le mode de préparation des plus importantes d'entre elles.

Phénol. — Cette substance, connue aussi sous le nom d'acide phénique ou d'acide carbolique, a été découverte dans le goudron de houille par Runge. Plus tard, elle fut obtenue en plus grande quantité et étudiée avec soin par Laurent et Williamson et Scrugham. Le premier cependant qui l'ait fabriquée sur une grande échelle est le Dr E. Sell, fabricant de produits chimiques allemand à Offenbach, qui la livra au commerce comme succédané de la créosote.

On peut extraire le phénol de l'huile légère de goudron et aussi de la portion qui distille entre 150° et 215°, en agitant ces liquides avec un lait de chaux ou une solution de soude ; les huiles légères donnent un produit plus pur. Après avoir séparé d'avec les huiles neutres la solution claire et l'avoir neutralisée par un acide, on obtient le phénol impur sous forme d'une couche huileuse que l'on soumet à la distillation fractionnée. Les portions qui passent entre 182° et 186° forment, après complet refroidissement, une masse cristalline de laquelle

on peut éliminer le liquide interposé, soit à l'aide de la pression, soit au moyen d'une turbine. Lorsqu'on veut obtenir un phénol très-pur, il est bon de répéter la solution dans un alcali et la précipitation par un acide avant de procéder à la rectification finale. La précipitation elle-même doit être fractionnée ; les premières portions précipitées contiennent toute la naphtaline et la majeure partie de l'acide crésylique, tandis que les portions suivantes sont formées de phénol presque pur qui cristallise après une seule rectification, dès qu'on ajoute au liquide refroidi un cristal déjà formé.

Le phénol, C_6H_6O ou C_6H_5,HO, cristallise en longues aiguilles incolores fondant à 42° et bouillant à 182°. Il est assez soluble dans l'eau et forme avec lui un hydrate $2C_6H_6O + H_2O$, qui cristallise en larges prismes à six pans fondant à 39°. Quand on ajoute une petite quantité d'eau au phénol cristallisé, il l'absorbe et passe à l'état de liquide huileux. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré.

Le phénol est très-étroitement lié à l'aniline et à la benzine C_6H_6; on peut le considérer comme dérivant de cette dernière par la substitution du groupe OH à un atome d'hydrogène de la façon suivante : $C_6H_6O = C_6H_5,OH$. — L'atome d'hydrogène de ce groupe peut être remplacé par des métaux, de sorte que si l'on traite le phénol par un alcali, par la potasse par exemple, l'hydrogène est remplacé par le potassium.

$$\underset{\text{Phénol.}}{C_6H_5,OH} + KHO = \underset{\text{Phénate de potasse.}}{C_6H_5,OK} + H_2O$$

Les combinaisons du phénol avec les métaux alcalins et alcalino-terreux sont très-solubles dans l'eau et c'est sur cette propriété que l'on s'appuie pour extraire le phénol des huiles de goudron en les agitant avec une solution alcaline ; le phénate de soude ou de chaux se dissout et se décompose ensuite par l'addition d'un acide à la solution ; il forme un sel de soude ou de chaux et le phénol se sépare sous forme de couche huileuse quand la solution est suffisamment concentrée.

Acide picrique. — L'*acide picrique, acide carboazotique* ou *phénol trinitré* est le plus important des dérivés résultant de l'action de l'acide nitrique sur le phénol. Quand on traite le phénol par de l'acide nitrique étendu, en prenant soin qu'il ne se produise pas pendant la réaction d'élévation de température notable, on obtient une masse brune goudronneuse, de laquelle on peut isoler deux phénols *mononitrés* isomères $C_6H_5(AzO_2)O$. Un de ces phénols cristallise en aiguilles jaunes facilement volatilisables dans la vapeur d'eau; l'autre se présente sous la forme d'aiguilles incolores, ne se volatilisant pas à 100°. Par l'action prolongée de l'acide nitrique sur ces corps, on peut remplacer un nouvel atome d'hydrogène par le groupe AzO_2 et on obtient ainsi des phénols *binitrés* $C_6H_4(AzO_2)_2O$. Finalement, en continuant encore l'action de l'acide nitrique, on obtient l'*acide picrique* ou *phénol trinitré* ($C_6H_3(AzO_2)_3O$, qui peut être considéré comme du phénol dans lequel trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par le groupe AzO_2.

Le procédé de Stenhouse pour préparer cet acide par l'action de l'acide azotique sur la résine du *Xanthorrhœa hastilis* ou *gomme jaune* d'Australie, a été préconisé par Carey-Lea comme l'un de ses meilleurs modes de préparation.

On le fabrique cependant partout aujourd'hui à l'aide du phénol; pour cela, ce dernier doit être passablement exempt d'acide crésylique, sans quoi le produit se trouverait souillé de dérivés nitrés de ce corps.

L'acide nitrique concentré agit sur le phénol avec une extrême violence, de sorte que, dans la préparation de l'acide picrique, on est obligé d'opérer avec de l'acide étendu. Perra introduit 6 parties d'acide nitrique (densité 1,3) dans un matras ou autre appareil muni d'un tube condensateur et il ajoute peu à peu 1 partie de phénol. L'acide nitrique qui se volatilise se condense et retombe dans le matras, tandis que les vapeurs nitreuses produites en abondance se dégagent.

Guinon fait couler le phénol goutte à goutte dans des matras contenant de l'acide nitrique d'une densité de 1,3 et placés sur

deux rangs sur un bain de sable. Tous ces matras communiquent à l'aide de tubes avec un grand vase en grès destiné à condenser les vapeurs acides. Dès que les gouttes de phénol ne produisent plus de réaction violente en tombant dans l'acide, on arrête l'écoulement et on chauffe doucement à l'aide du bain-marie, pour dissoudre les masses résineuses flottant dans le liquide. On verse alors le contenu des matras dans un cristallisoir ou l'acide picrique se dépose, partie en lames, partie en gâteau résineux au fond du vase.

Pour purifier l'acide picrique brut, on le recueille et on laisse égoutter la liqueur mère aussi bien que possible, puis on le dissout dans de l'eau bouillante préalablement additionnée d'environ un millième d'acide sulfurique et on filtre pour éliminer les matières résineuses jaunes, comparativement insolubles dans le liquide acide. L'acide picrique se dépose par refroidissement en lames cristallines jaune pâle, mais ces cristallisations occasionnent une perte considérable de matière et le produit obtenu n'est nullement exempt de substances résineuses et goudronneuses ; de plus, la grande quantité d'eau nécessaire pour dissoudre l'acide picrique rend les filtrations incommodes.

On emploie plus généralement un autre procédé qui consiste à neutraliser presque complétement par le carbonate de soude une solution bouillante d'acide picrique et à filtrer, pour séparer la résine très-peu soluble quand le liquide est nettement acide. En ajoutant à la liqueur filtrée un excès de carbonate de soude, la presque totalité du picrate de soude cristallise, parce qu'il est comparativement insoluble dans une solution concentrée de carbonate alcalin. On débarrasse autant que possible de la liqueur mère adhérente, le picrate de soude presque pur ainsi obtenu, on le dissout dans l'eau bouillante et on le décompose par un léger excès d'acide sulfurique. L'acide picrique, étant presque entièrement insoluble dans la solution fortement acide de sulfate de soude, cristallise presque entièrement par refroidissement. On le recueille, on le lave avec un peu d'eau et il est alors presque chimiquement pur, pourvu que, dès l'abord, on ait

employé assez d'eau pour empêcher la cristallisation du sulfate de soude de se faire en même temps que celle de l'acide picrique.

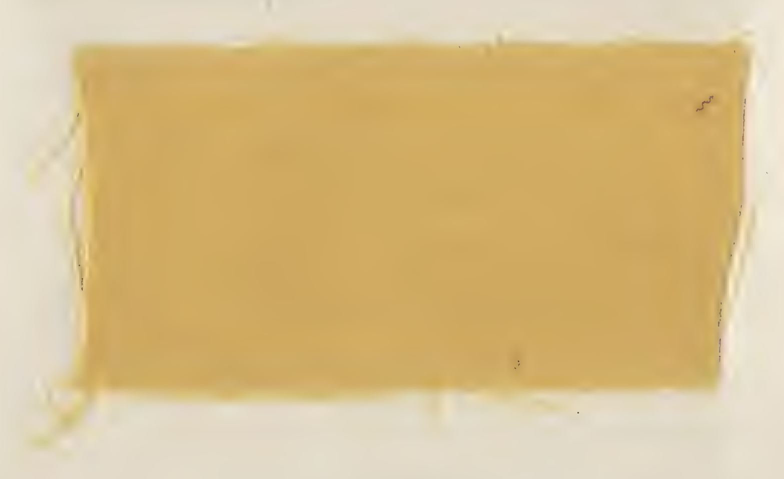
On peut aussi préparer avantageusement l'acide picrique, en faisant agir l'acide azotique sur l'acide sulfophénique ; ce dernier s'obtient en mélangeant des équivalents égaux de phénol et d'acide sulfurique. Il est encore préférable, cependant, de convertir l'acide sulfophénique en sel sodique et de traiter ce dernier par l'acide azotique.

L'acide picrique cristallise en lames brillantes, d'une teinte jaune très-pâle quand il est pur. Il fond à 122° ; à une température plus élevée, il dégage des vapeurs suffocantes et finalement se décompose avec une légère explosion. Sa solution rougit le papier de tournesol et présente une saveur très-amère. Il se dissout dans 86 parties d'eau à 15° et dans 26 à 76°. Son pouvoir tinctorial est très-grand, puisque, d'après Carey-Lea, une partie d'acide picrique communique une teinte jaune bien nette à 30,000 parties d'eau. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther ; l'acide azotique concentré le dissout également et la dissolution ne s'altère pas par l'ébullition.

L'acide picrique forme avec les métaux des combinaisons, dont la plupart font explosion avec une grande violence lorsqu'on les enflamme. Le picrate de soude est quelquefois vendu comme jaune d'aniline et il peut en résulter de sérieux accidents quand on ne prend pas les précautions voulues.

L'acide picrique teint en jaune la soie, la laine et les autres fibres animales ; la teinte varie depuis le jaune paille jusqu'au jaune d'or. Il n'a cependant aucune affinité pour les fibres végétales, telles que le coton, le lin, le chanvre, sur lesquelles on ne peut le fixer qu'à l'aide de l'albumine ou de quelque autre mordant d'origine animale. Pour teindre la laine et la soie, il suffit de les plonger dans une solution chaude d'acide picrique suffisamment concentrée pour donner le ton voulu, et de laver ensuite à grande eau. Les couleurs obtenues résistent très-bien à l'action de la lumière, mais elles sont un peu affectées par les lavages, surtout quand on se sert du savon. On rend la

couleur meilleur teint en mordançant les tissus avec de l'alun et de la crême de tartre.



ACIDE PICRIQUE.

L'acide picrique est aussi employé pour précipiter le vert d'aniline dans le procédé de purification, et en teinture, soit seul, pour modifier la teinte de vers d'aniline, soit avec l'indigo et le bleu de Prusse, pour produire des verts.

L'affinité que l'acide picrique a pour les fibres animales permet de l'employer pour déceler le coton mélangé à un tissu de laine. Il suffit de plonger le tissu dans une solution chaude d'acide picrique et de laver ensuite complétement dans l'eau. La laine prend une teinte jaune permanente, tandis que les fibres du coton restent incolores. Lorsque l'échantillon est teint, il est bon de le décolorer avant d'effectuer la réaction.

L'acide picrique est fréquemment mélangé de matières étrangères telles que l'alun, l'acide oxalique, le borax et le sulfate de soude ; ce dernier provenant d'un défaut de fabrication. On peut découvrir ces corps en chauffant doucement avec de la benzine l'échantillon à essayer ; la benzine dissout l'acide picrique et laisse insoluble les matières étrangères. On peut ainsi déterminer sa valeur en faisant un essai comparatif de teinture avec un échantillon de pureté connue.

Par l'action des agents réducteurs sur l'acide picrique, il se produit un nouveau composé, l'*acide picramique* ou *amidodinitrophénol* $C_6H_3(AzO_2)_2(AzH_2)O$. On peut le regarder comme dérivant de l'acide picrique par la substitution du groupe AzH_2 à un des groupes AzO_2, de la façon suivante :

$$\underset{\text{Acide picrique.}}{C_6H_3(AzO_2)_3} + 6H = \underset{\text{Acide picramique.}}{C_6H_3(AzO_2)_2(AzH_2)O} + 2H_2O$$

On peut le préparer en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution d'acide picrique dans de l'alcool ammoniacal.

Le liquide prend une couleur rouge foncé et, abandonné à lui-même, laisse déposer une masse de tables rouge-brun foncé de picramate d'ammoniaque. Il est facile d'en isoler l'acide en les dissolvant dans l'eau chaude et précipitant par un léger excès d'acide acétique. Dans ce mode de préparation, une solution aqueuse d'ammoniaque ne peut pas être substituée à l'alcool ammoniacal, attendu que, dans ce cas, la réduction va plus loin et l'on obtient du *diamidonitrophénol* $C_6H_3(AzO_2)(AzH_2)_2O$. L'acide picramique peut être aussi préparé par l'action d'autres agents réducteurs sur l'acide picrique ; en chauffant, par exemple, du glucose avec une solution alcaline d'acide picrique, ou bien en dissolvant dans l'eau bouillante 1 partie d'acide picrique et 7 parties de protosulfate de fer, puis ajoutant un léger excès d'une solution bouillante d'hydrate de baryte.

L'acide picramique cristallise de sa solution aqueuse en aiguilles rouges et de sa solution éthérée en prismes grenat. Il fond à 165° et se décompose à une température plus élevée. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther. Non-seulement, il se combine aisément avec les bases pour former des sels, mais aussi il s'unit avec les acides. Les composés ainsi formés ont cependant peu de stabilité.

L'acide picramique et ses sels teignent aisément la soie et la laine, mais on ne les emploie pas dans la pratique.

Acide isopurpurique ou *picrocyamique*. — Le procédé de Hlasiwetz pour préparer le sel de potasse de cet acide, consiste à verser, dans une solution de 2 parties de cyanure de potassium dans 4 parties d'eau à 60°, une autre solution de 1 partie d'acide picrique dans 9 parties bouillante. Il se produit une forte odeur d'ammoniaque et d'acide prussique et la solution prend une teinte rouge-brun foncé ; par refroidissement il se forme une pâte cristalline d'isopurpurate potassique. Suivant Kopp, un meilleur procédé consiste à mêler intimement de l'acide picrique pulvérisé avec deux fois son poids de cyanure de potassium et un peu d'eau. On laisse reposer une demi-heure et l'on y ajoute encore une petite quantité d'eau. On chauffe alors le tout à 42° et on laisse refroidir.

Les cristaux obtenus par l'une ou l'autre de ces méthodes, après avoir été égouttés et exprimés, peuvent être purifiés en les dissolvant dans l'eau bouillante, filtrant et laissant refroidir la solution. Il se dépose alors de l'*isopurpurate de potasse* $C_8H_4KAzO_5$ en écailles cristallines rouge-brun avec un reflet vert métallique, semblable à celui de la murexide. Ce sel de potasse est peu soluble dans l'eau froide, mais ne se dissout plus aisément dans l'eau chaude. Il n'est que très-peu soluble dans une solution concentrée de carbonate et on peut profiter de cette circonstance pour le précipiter de sa solution, dans le cas où, en raison de la présence de certaines impuretés, il ne cristallise pas. Le sel ammoniacal $C_8H_4(AzH_4)AzO_5$ se présente sous la forme de cristaux vert-foncé avec un reflet métallique, qui, comme le sel de potasse, sont peu solubles dans l'eau froide. Ce composé est isomère avec la murexide ou purpurate d'ammoniaque avec laquelle on l'a cru longtemps identique. La murexide et les autres purpurates, cependant, ne sont pas explosibles, tandis que l'isopurpurate d'ammoniaque, lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine, produit une déflagration comme celle de la poudre et que le sel de potasse correspondant détone vivement. En outre, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution un peu concentrée de murexide, elle devient

incolore et si on l'abandonne à elle-même, elle laisse cristalliser un corps appelée dialuramide. La solution d'un isopurpurate, traitée de la même manière, devient brun jaunâtre et se trouble, et, par le repos, elle laisse déposer des flocons bruns amorphes. Les produits de décomposition des isopurpurates sont des matières colorantes teignant la soie d'une couleur semblable aux bruns d'aniline connus sous le nom de Vésuvien et de Bismarck.

L'isopurpurate d'ammoniaque a été fabriqué par MM. Robert and Dale, de Manchester, et donne avec la soie, la laine et le cuir de belles teintes rouge-pourpre. Ses emplois sont cependant limités. Comme les isopurpurates, une fois secs, détonent facilement avec une grande violence, on doit en faire une pâte avec de l'eau et de la glycérine, ce qui les maintient humides.

Les mordants employés en teinture avec les isopurpurates, sont les mêmes que ceux en usage avec la murexide ; les meilleurs sont les sels de mercure et de plomb. La murexide donne avec le mercure un beau pourpre nuancé de violet ; avec l'isopurpurate, au contraire, le pourpre a une teinte rougeâtre. Les couleurs produites par ces derniers sels sont beaucoup meilleur teint que celles obtenues avec la murexide ; elles ne sont altérées ni par la lumière du jour, ni par l'acide sulfureux. Les couleurs de murexide sont complètement détruites par les alcalis, tandis que celles des isopurpurates prennent seulement une teinte jaune. En teinture, l'isopurpurate d'aniline donne de bons résultats ; on le prépare en dissolvant dans le bain 42 parties de chlorhydrate d'aniline pour 100 parties d'isopurpurate potassique. Dans ce bain, la soie mordancée à l'alun prend une teinte brun-grenat, et la laine, préalablement mordançée en la faisant bouillir pendant 2 deux heures avec 4 parties d'alun et 1 partie de crême de tartre, prend une teinte noisette.

Acide rosolique. — Ce nom a été donné par Runge a une matière colorante rouge retirée par lui du goudron de houille. En agitant l'huile de houille avec un lait de chaux et ajoutant un acide au liquide clair, il obtint un mélange de phénols impurs

avec les acides rosolique et brunolique. On distille ce mélange dans la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il ne passe plus de phénol et on dissout dans l'alcool le résidu brun bitumineux. A cette solution, on ajoute un lait de chaux qui précipite le brunolate de chaux, tandis que la rosolate reste dans le liquide rose. En distillant l'alcool et mettant de côté le résidu, il se dépose des cristaux roses du sel de chaux et, après purification de ces cristaux, on peut en isoler l'acide rosolique en précipitant la solution par l'acide acétique.

Comme il semblait probable que l'acide rosolique était produit par l'oxydation de l'acide phénique ou crésylique ou d'un mélange des deux, le Dr Angus Smith a proposé de le préparer en chauffant à une haute température un mélange de 2 parties de phénol commercial avec 1 partie de potasse caustique et 5 parties d'oxyde noir de manganèse. On épuise alors le produit par l'eau et on précipite l'acide rosolique par l'acide chlorhydrique.

Tschelnitz mélange de l'huile lourde de houille avec de la chaux éteinte et expose le tout à l'air pendant plusieurs mois. La masse rouge ainsi obtenue est alors traitée à peu près comme dans le procédé original de Runge.

Le nom d'acide rosolique, cependant, a été aussi appliqué à diverses autres substances entièrement différentes par leur composition et leurs propriétés et spécialement au produit appelé aujourd'hui *coralline* et obtenu en chauffant du phénol avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique. On a donné aussi le nom d'acide rosolique à un corps produit par l'action de l'acide nitreux sur la rosaniline et pour lequel Frésénius a proposé la dénomination de *pseudocoralline*.

Coralline. — Pour préparer cette matière colorante, qui a été découverte par Kolbe et Schmitt (1), on chauffe ensemble, pendant 5 ou 6 heures, dans un vase muni d'un cohobateur et à

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, CXIX, 169.

une température de 140 à 150°, un mélange de 2 parties d'acide oxalique.

On verse dans l'eau chaude la masse rouge-brun foncé ainsi obtenue et il se sépare alors une matière résineuse douée d'un reflet semblable à celui des cantharides, tandis que le liquide surnageant est rouge-jaunâtre. On fait bouillir alors le mélange jusqu'à disparition de l'odeur de phénol que présente d'abord la vapeur; par refroidissement le liquide laisse déposer une quantité de flocons rouge-orangé que l'on recueille et que l'on lave en même temps que la portion insoluble.

Pour obtenir la coralline à l'état cristallin (1), on la triture avec de la magnésie et on épuise la masse à plusieurs reprises par l'eau bouillante. Au liquide filtré on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque : il se dégage alors une grande quantité de gaz ammoniac et il se produit un précipité cramoisi.

On traite ce précipité trois ou quatre fois par la magnésie et on précipite par le sel ammoniac pour purifier le composé magnésien.

On décompose ensuite ce dernier par l'acide chlorhydrique et on dissout le précipité dans l'alcool bouillant; par refroidissement, la coralline pure se dépose en longues aiguilles brillantes, de couleur écarlate. Dans l'acide acétique pur, elle cristallise en prismes rhombiques transparents, rouge-foncé. Son point de fusion est de 156°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout plus aisément dans l'eau bouillante en donnant une solution jaune. Si on ajoute à l'eau un alcali ou une terre alcaline, ou un de leurs carbonates, l'eau dissout une plus grande quantité de coralline et prend une belle couleur rouge-pourpre. L'addition de ferricyanure de potassium à la solution alcaline la rend plus foncée, quand la coralline est impure, mais ne la change pas lorsqu'elle est pure. La coralline se dissout aisément dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique en colorant ces liquides en jaune. Elle est aussi soluble dans le phénol.

---

(1) Frésenius. Journal für Praktische Chemie v, 184.

Suivant Fresenius, ce composé a pour formule $C_{40}H_{38}O_{11}$, mais comme il est indubitablement produit par l'action de l'oxyde de carbone naissant sur le phénol, Kolbe propose de le considérer comme du phénol formylé C_7H_6O ou $C_6H_4(COH)OH$, ce qui s'accorde avec les résultats de l'analyse presque aussi bien que la formule proposée par Frésenius. Si la manière de voir de Kolbe était exacte, la formation de la coralline serait représentée par l'équation :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C_6H_5,HO} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} = \underset{\text{Coralline.}}{C_6H_4(COH)HO}$$

Persoz emploie moins d'acide sulfurique que Kolbe et Schmitt; les proportions adoptées par lui sont 2 parties d'acide oxalique, 2 de phénol et 2 d'acide sulfurique, que l'on chauffe pendant quelques heures. La masse fait effervescence, devient épaisse et prend une teinte rouge foncé. La réaction peut être considérée comme terminée quand une goutte de mélange se dissout en rouge foncé dans une solution aqueuse étendue d'ammoniaque. On verse ensuite dans l'eau toute la masse et on traite comme ci-dessus.



AURINE.

L'acide sulfurique n'est pas indispensable à la production de cette couleur, il agit purement comme déshydratant et peut

être remplacé. bien qu'avec moins d'avantage, par les acides borique, arsénieux ou arsénique. De fait, Prudhomme a trouvé que l'acide rosolique se produit en petite quantité quand on chauffe avec soin du phénol sec avec de l'acide oxalique également sec.

La coralline donne une grande variété de belles teintes rouges que l'on modifie aisément à l'aide de réactifs convenables, mais cette facilité même à changer de teinte rend difficile la fixation de la couleur sur les tissus. On peut cependant l'imprimer avec l'albumine ou la lactarine : on ajoute 240 grammes de solution d'aurine à 1 kil. de lactarine dissous dans un mélange de $3^{lit},5$ d'eau à 25° avec $1/2$ litre d'ammoniaque et on obtient ainsi de bons résultats. Après impression, on vaporise 20 minutes. Les fabricants de papiers peints emploient beaucoup aujourd'hui les laques calcaires de coralline.



JAUNE DE CORALLINE SUR CALICOT.

Péonine. — Cette couleur appelée aussi *coralline rouge* s'obtient en traitant la coralline par l'ammoniaque à une haute température, d'après le procédé découvert par Persoz en 1859, et breveté en France par MM. Guinon, Marnas et Bonnet.

Dans ce procédé, on place dans un digesteur de fer très-résis-

tant, 9 parties de coralline brute et 22 parties d'ammoniaque concentrée et on chauffe à 130° pendant trois heures. On laisse refroidir et, en ouvrant le vase, on trouve la coralline complétement dissoute dans l'ammoniaque et formant un liquide épais avec un reflet cramoisi doré. En ajoutant un acide à la solution, on obtient un précipité rouge foncé qui constitue la péonine et qui teint en rouge la laine et la soie. La péonine est presque insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool auquel elle communique une couleur rouge. Ses solutions alcalines prennent une couleur brune quand on les expose à l'air.

La composition chimique de la péonine est encore inconnue, et, d'après la grande différence des résultats obtenus avec elle et la coralline, il est probable qu'elle constitue un amide ou un imide de la coralline.

La péonine est fort employée pour teindre la laine, mais elle a l'inconvénient de jaunir au contact des acides. On peut cependant prévenir cet accident par l'emploi de la magnésie calcinée, la coralline rouge étant en solution dans l'eau ou dans l'alcool. La couleur produite est un beau rouge analogue au rouge turc et qui garde pendant des années son intensité et son brillant. Cette couleur rouge peut être produite environ au même prix que le rouge de cochenille et a l'avantage de ne pas bleuir quand on lave les tissus teints avec de l'eau contenant beaucoup de carbonate de chaux. La formule suivante est très-bonne pour l'impression : on dissout 320 grammes de coralline dans 1 litre d'eau et 250 grammes de glycérine et on ajoute ce liquide à 560 grammes de magnésie tenus en suspension dans 1 litre d'eau. On épaissit avec 3 litres d'eau gommée contenant 1500 grammes de gomme, puis on imprime, on vaporise et on lave à la manière ordinaire. Pour imprimer en rouge-orangé avec la coralline, on forme une laque en dissolvant 2000 gr. de coralline dans une solution de soude à 10° B, étendant d'eau et chauffant le mélange après addition de protochlorure d'étain. On mélange le précipité avec :

Magnésie.	100 gr.
Acide oxalique.	260 «
Gomme.	2000 «
Eau.	10 lit.

Un bain pour teindre avec la coralline peut aussi être préparé en dissolvant la matière colorante dans l'alcool à l'aide d'un peu de soude, puis versant la solution dans une grande quantité d'eau tiède et neutralisant presque avec l'acide tartrique ; on entre les pièces et on manœuvre pendant une heure et demie. Le coton doit être mordancé à l'étain, au sumac ou à la noix de galle. La teinte obtenue tient le milieu entre celles de la cochenille et de la fuchsine ; elle résiste à l'eau, mais elle est altérée par le savon et la lumière du soleil.



CORALLINE SUR LAINE.

Azuline. — Cette couleur bleue a été découverte par Marnas et brevetée par MM. Guinon, Marnas et Bonnet. On l'obtient par la réaction mutuelle de l'aniline et de la péonine.

Pour cela, on mélange 5 parties de péonine avec 8 parties d'aniline et on chauffe à l'ébullition pendant plusieurs heures. La masse se trouve ainsi transformée en une matière colorante bleue, que l'on purifie en la lavant d'abord avec de l'acide

chlorhydrique étendu, puis avec de l'huile de houille chaude et enfin avec une solution étendue de soude caustique.

Elle se présente sous forme d'une poudre violette insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. D'après Willm, elle a pour composition $C_{12}H_{12}AzO_2$ et peut être considérée comme du dioxyphénylamide $AzH_2(C_6H_5O)_2$.

On produit, en traitant l'aurine par l'aniline (1), un bleu semblable ou identique avec celui-ci. Quand on fait bouillir l'aurine avec de l'aniline et un peu d'acide acétique, la solution prend bientôt une teinte d'un bleu pur et, en enlevant l'excès d'aniline au moyen d'acide chlorhydrique étendu bouillant, on obtient une matière résineuse consistant en un mélange de différents corps, dont les uns sont solubles dans l'acide acétique et dans l'alcool, et les autres insolubles. En chauffant le mélange d'acide acétique et d'aurine à 100° pendant 24 heures, on obtient une solution bleue qui est aussi un mélange. Une portion du produit se dissout dans la soude caustique avec une couleur pourpre et est précipité par les acides en flocons bleus, solubles dans l'alcool et l'acide acétique. La partie insoluble dans les alcalis se dissout complétement dans l'alcool et l'acide acétique, avec une belle couleur bleue ; elle n'est cependant que partiellement soluble dans l'éther et laisse dans ce dissolvant comme résidu une poudre bleu foncé avec un reflet doré.

Pseudo-coralline. — Ce nom est celui que Frésénius propose de donner aux composés découverts par Caro et Wanklyn et qu'ils ont considérés comme de l'huile rosolique.

On prépare la pseudo-coralline en dissolvant de la rosaniline ou de la fuchsine dans un excès d'acide chlorhydrique, dans la proportion de 3 molécules d'acide pour 1 de base, et ajoutant du nitrate de potasse en poudre fine jusqu'à ce que l'odeur de l'acide nitreux ne disparaisse plus par l'agitation. On convertit ainsi la rosaniline en un composé azoté qui, par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu, se décompose avec dégagement

---

(1) Journal of the Chemical Society, XXVI, 444.

d'hydrogène et dépôt de flocons rouges. Ces flocons, cependant, s'agglomèrent bientôt et forment un gâteau résineux brun avec un reflet doré. Si l'on emploie pour cette opération de la rosaniline parfaitement pure, la liqueur mère bouillante, séparée par décantation d'avec le gâteau résineux, laisse déposer une petite quantité de pseudo-coralline en cristaux bien nets, qui, après une seconde cristallisation, ressemblent beaucoup à la coralline. Caro et Wanklyn, qui n'avaient pas réussi à obtenir ce corps à l'état cristallin, lui avaient donné pour formule $C_{20}H_{16}O_3$ et avaient représenté sa formation par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Rosaniline.}}{C_{20}H_{19}Az_3} + 3HAzO_2 = \underset{\text{Azorosaniline.}}{C_{20}H_{10}Az_6} + 6H_2O$$

$$\underset{\text{Azorosaniline.}}{C_{20}H_{10}Az_6} + 3H_2O = \underset{\text{Acide rosolique.}}{C_{20}H_{16}O_2} + 3Az_2$$

Cependant Frésénius qui a étudié le composé cristallin, a reconnu qu'il fond à 158° et qu'à l'analyse, il donne des nombres correspondant avec la formule $C_{26}H_{28}O_{10}$. On voit par là que le corps trouvé par MM. Caro et Wanklyn, la pseudo-coralline, n'est pas identique avec la coralline de Kolbe et Schmitt, obtenue par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'acide oxalique et de phénol ; de plus, une solution alcoolique de coralline se décolore lorsqu'on l'additionne d'une solution concentrée de bisulfite de soude ; la pseudo-coralline, au contraire, n'éprouve aucun changement.

Aurine. — On trouve dans le commerce sous le nom de coralline jaune ou d'aurine, un corps que l'on obtient en chauffant un mélange de phénol et d'acides oxalique et sulfurique, comme on le fait pour la préparation de la coralline, mais à une température moins élevée. Cette matière colorante a été étudiée par Dale et Schorlemmer ; ils ont trouvé que, telle qu'on la rencontre dans le commerce, elle consiste en un mélange, et ils en ont extrait l'aurine en dissolvant le produit brut dans l'alcool et saturant le liquide par l'ammoniaque. Il se forme ainsi un com-

posé d'ammoniaque et d'aurine, ce corps étant relativement insoluble dans l'alcool, se sépare à l'état cristallin. On le recueille, on le lave à l'alcool et on le traite par un acide qui met l'aurine en liberté. Dans l'acide chlorhydrique concentré, l'aurine cristallise en fines aiguilles rouges ; dans un mélange d'alcool et d'acide acétique, en cristaux rouge-sombre ; dans les deux cas, cependant, les cristaux retiennent une petite quantité d'eau et d'acide. Lorsqu'elle est pure, l'aurine ne fond pas même à 216°, tandis que la coralline fond à 156°. En outre, les formes cristallines de ces deux corps sont complétement distinctes.

Au lieu d'extraire l'aurine du produit commercial qui est toujours fabriqué avec un phénol impur contenant de l'acide crésylique, on peut l'obtenir de suite à l'état pur en chauffant à 110°, pendant cinq ou six jours, un mélange d'acide oxalique et de phénol pur cristallisé ; versant le produit dans l'eau, distillant l'excès de phénol dans un courant de vapeur, dissolvant l'aurine dans une lessive étendue de soude caustique et précipitant enfin par l'acide chlorhydrique. Il suffit alors de dissoudre les cristaux dans l'alcool bouillant et de laisser refroidir pour obtenir la substance à l'état pur, sous forme d'aiguilles bien nettes.

La différence qui existe indubitablement entre l'aurine et la coralline de Kolbe et Schmitt, doit être attribuée à la différence des températures de production, l'aurine étant produite à 110° et la coralline de 140 à 150°. La réaction qui se produit dans la préparation de l'aurine peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Phénol.}}{3C_6H_6O} + 2CO = \underset{\text{Aurine,}}{C_{20}H_{14}O_3} + 2H_2O.$$

L'aurine forme des composés cristallins avec l'anhydride sulfureux et avec les bisulfites alcalins. Quand on chauffe une solution alcoolique d'aurine avec du zinc en poudre, elle se décolore et un excès d'acide chlorhydrique en précipite alors une nouvelle substance la *leukaurine* $C_{20}H_{16}O_3$.

Lorsqu'elle est pure, cette dernière cristallise en prismes épais, incolores, solubles dans l'acide acétique.

L'aurine donne sur la laine de belles teintes orangées, si l'on imprime avec une laque préparée de la manière suivante : On dissout $2^{kil},5$ de coralline jaune dans 9 litres de soude caustique à 10° B et on chauffe à une température de 60°; on étend alors avec 90 litres d'eau et on chauffe encore, jusqu'à complète dissolution ; on ajoute ensuite une solution préparée en étendant de $4^{lit},5$ d'eau un peu plus de $^3/_4$ de litres de bichlorure d'étain à 55° B. On recueille le précipité et on le laisse égoutter ; il doit occuper un volume de 18 litres. On se sert de cette pâte d'après la formule suivante :

Pâte de coralline jaune.	9 litres.
Gomme en poudre.	2 kil.
Acide oxalique.	330 gr.

On chauffe le mélange jusqu'à ce que la gomme et l'acide oxalique soient complètement dissous et l'on peut alors s'en servir pour l'impression.

On peut obtenir une teinte rouge-orangé en dissolvant l'aurine dans l'ammoniaque de façon à former une solution à 21° B. On mêle cette solution avec quatre parties de pâte d'amidon, contenant, par litre, $1^{kil},5$ d'amidon ; on imprime, on dessèche et on vaporise pendant 1 heure.

Phénicienne ou Rothine. — Cette couleur qui se prépare aussi à l'aide de l'acide phénique du commerce, a été découverte par Roth en 1863. On la prépare en ajoutant graduellement à du phénol un mélange d'acide nitrique, de densité 1,35, avec 2 fois son volume d'acide sulfurique. La réaction est d'abord très-violente, de sorte qu'il ne faut verser à la fois qu'une petite quantité d'acide, mais on peut introduire ensuite dans le mélange de plus fortes proportions d'acide, jusqu'à ce que les vapeurs rouges cessent de se dégager ; il faut dans cette opération, pour 1 partie de phénol, de 10 à 12 parties des acides mélangés. Aussitôt que la réaction est terminée, on verse le

produit dans une grande quantité d'eau et on lave complétement le précipité brun qui se produit; cette opération est longue et tédieuse et exige plusieurs jours. La matière colorante est très-soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, ainsi que dans les solutions alcalines, mais elle est insoluble dans l'eau. Elle teint la soie et la laine sans mordant, mais ne colore le coton que lorsqu'il est mordancé avec du tannin et du stannate de soude. On ne peut l'employer dans l'impression, attendu que le vaporisage altère son brillant. Elle donne des teintes variandu grenat foncé au chamois, suivant la concentration de la solution ou la nature des agents oxydants employés.

Jaune de Fol. — On obtient cette couleur en chauffant à 100°, pendant 12 heures, dans un vase de fonte ouvert, 5 parties d'acide phénique et 3 parties d'acide arsénique en poudre. Au bout de deux heures, la réaction commence et la masse prend une teinte jaune, dont l'intensité augmente graduellement. Au bout de 12 heures, on porte la température à 125° et on l'y maintient encore pendant six heures. Après refroidissement, on ajoute 10 parties d'acide acétique à 7° B. On dissout le produit dans une grande quantité d'eau, on filtre et on précipite la matière par une addition de sel marin. On peut la purifier en la convertissant en sel de baryte et décomposant ce dernier par l'acide sulfurique étendu. Quand le jaune est pur, il forme des écailles ou des lames rouge-brun solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il teint la laine et la soie en jaune, et, en présence de la chaux ou de la baryte caustique ou carbonatée, il donne des teintes rouges qui ne sont pas altérées par le savon.

Il y a une autre couleur jaune connue dans le commerce sous le nom de *jaune Campo Bello* et que MM. Schrœder et Berend, de Schonfeld, Leipzig, préparent à l'aide du phénol, par un procédé secret. Ce jaune est soluble dans l'eau et teint la laine en jaune de différentes teintes. On a coutume d'ajouter de l'alun au bain dans la proportion de $^1/_2$ kilog. de ce sel pour 25 kil. de laine.

Couleurs crésyliques. — On rencontre dans le commerce,

sous les noms de *jaune d'or* et *jaune Victoria*, deux matières colorantes qui ne sont que des sels impurs de crésol binitré. La première, le *goldgelb* ou jaune d'or, est une masse cristalline brune, qui détone vivement lorsqu'on la chauffe. C'est le composé potassique du crésol binitré $C_6H_2(AzO_2)_2CH_3HO$ qui, à l'état de pureté, fond à 82°. On peut mettre en liberté le crésol binitré en acidulant fortement par l'acide sulfurique une solution aqueuse de la matière colorante jaune et l'agitant avec de l'éther qui s'empare du crésol binitré mis en liberté et, en s'évaporant, le laisse déposer de nouveau à l'état cristallin. Il cristallise aisément dans l'eau bouillante et se dissout aussi facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Le composé potassique n'est que peu soluble dans l'eau froide.

Le *jaune Victoria* est aussi un sel de crésol binitré que l'on peut de même isoler de la matière colorante. Le composé nitré cependant n'est qu'isomère avec celui que fournit le jaune d'or. Il fond en effet beaucoup au-dessus de 110°. Aucune de ces couleurs n'est fort employée.

Couleurs de naphtaline. — Un des carbures qui se trouvent en plus grande quantité dans le goudron de houille est la naphtaline $C_{10}H_8$; et c'est au point que, lorsqu'on soumet à l'action du froid les parties les plus lourdes de l'huile de houille, elles deviennent complètement pâteuses en raison de la grande quantité de naphtaline qui se dépose à l'état cristallin. Les conduites de gaz, surtout dans le voisinage des usines, se trouvent souvent obstruées par les cristaux de naphtaline qui s'y déposent et que l'on y rencontre souvent en masses d'une blancheur éblouissante. Cette substance se présentant en aussi grande abondance, bien des chimistes ont cherché à l'utiliser en la transformant en matières colorantes analogues aux couleurs d'aniline. Malheureusement cependant, la plupart des couleurs de naphtaline manquent de la vivacité et de la pureté qui est le caractère des couleurs d'aniline.

Naphtaline. — Ce carbure se volatilise très-aisément ; il se sublime en cristaux incolores dès qu'on en chauffe légère-

ment la masse obtenue en faisant égoutter et exprimant la naphtaline pâteuse produite par le refroidissement des huiles de houille. Ces cristaux incolores présentent, cependant, une odeur désagréable, due, suivant Ballo, à la présence d'huile de leucoline. On peut enlever cette odeur en chauffant les cristaux avec de l'acide sulfurique, les lavant et sublimant de nouveau le gâteau de naphtaline fondue. Lorsqu'elle est bien pure, la naphtaline a une odeur faible, mais qui n'est pas désagréable, elle fond à 79° et bout à 217°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, mais insoluble dans l'eau. Bien qu'ayant un point d'ébullition aussi élevé, elle distille facilement dans un courant de vapeur d'eau.

Naphtol binitré.— La naphtaline se dissout facilement à chaud dans l'acide sulfurique concentré ; le produit consiste en un mélange, en proportions variables, de deux acides sulfonaphtaliques isomères, $C_{10}H_7SO_3H$. Lorsque la température à laquelle l'opération a été faite dépasse 160°, il ne se forme guère que de l'acide sulfonaphtalique β, tandis qu'à 80° le produit est formé principalement de la modification α. Si l'on fond avec un excès de soude caustique le composé potassique de l'un ou l'autre de ces acides, le groupe SO_3H est remplacé par le groupe OH et l'on obtient un *naphtol* correspondant :

$$\underset{\text{Sulfonaphtalate de soude.}}{C_{10}H_7.SO_3Na} + \underset{\text{Hydrate de soude.}}{NaHO} = \underset{\text{Naphtol}}{C_{10}H_7.OH} + \underset{\text{Sulfite de soude.}}{Na_2SO_3}.$$

En dissolvant le produit dans l'eau et ajoutant un excès d'acide, on précipite le naphtol sous forme d'une huile qui se solidifie par refroidissement.

Le naphtol cristallise en petites aiguilles brillantes incolores, se dissolvant aisément dans l'alcool ou l'éther et dans les liqueurs alcalines, mais peu solubles dans l'eau même bouillante. Il fond vers 95°. Le naphtol binitré α, $C_{10}H_5(AzO_2)_2OH$ ne peut être produit par l'action directe de l'acide azotique sur le naphtol; mais, si l'on dissout le naphtol dans l'acide sulfurique concentré, on le convertit en acide naphtol sulfurique ; si on

l'étend ensuite d'eau, qu'on ajoute de l'acide nitrique à la solution et que l'on expose le tout à une douce chaleur, le naphtol binitré se dépose sous forme de petites aiguilles jaunes. Ce procédé a été breveté par Wickelhaus et Darmstaedter en 1867.

Le même composé se forme lorsqu'on traite la naphtaline d'abord par l'acide nitreux, puis par l'acide nitrique, procédé breveté précédemment par Martius. Il ajoute un léger excès de nitrite de potasse à une solution acide de naphtylamine et il se produit alors du chlorhydrate de diazonaphtaline :

$$C_{10}H_9Az.HCl + HAzO_2 = C_{10}H_5Az_2.HCl + 2H_2O$$

Chlorhydrate de naphtylamine. — Acide nitreux. — Chlorhydrate de diazonaphtaline.

Si l'on traitait ce corps par l'acide chlorhydrique bouillant, il se produirait du naphtol α, mais, en remplaçant l'acide chlorhydrique par de l'acide azotique, au moment de sa formation, le naphtol est converti en naphtol binitré d'après l'équation suivante :

$$C_{10}H_6Az_2HCl + 2AzO_2.OH = C_{10}H_6(AzO_2)_2O + Az_2 - HCl + H_2O$$

Chlorhydrate de diazonaphtaline. — Acide azotique. — Naphtol binitré.

Le naphtol binitré α cristallise en aiguilles jaunes que l'on peut purifier en les convertissant en sel ammoniacal, faisant cristalliser ce dernier à plusieurs reprises et le décomposant de nouveau par un acide. Suivant Ballo, on peut aussi préparer le naphtol binitré en chauffant 1 partie de naphtylamine avec 5 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,35 et, lorsque la réaction est terminée, étendant d'eau le mélange et portant à l'ébullition. Le composé nitré forme avec les alcalis et les terres alcalines des combinaisons bien cristallisées. Le sel de chaux est fabriqué en grand par MM. Roberts et Dale de Manchester et connu sous le nom de *jaune de Manchester* ou *jaune de Martius*. Son pouvoir tinctorial est même plus grand que celui de l'acide picrique et il donne sur la soie et la laine une belle couleur jaune d'or sans la moindre nuance de vert, comme cela a lieu malheureusement avec l'acide

picrique. Il possède aussi sur ce dernier l'avantage de ne pas être volatil, de sorte qu'il supporte le vaporisage et ne se décharge pas sur les tissus qui peuvent se trouver à son contact.

Naphtol β. — Ce corps ressemble beaucoup au naphtol α; on le produit, ainsi que nous l'avons déjà dit, en fondant avec un excès de soude caustique le sulfonaphtalate β. Il donne également un dérivé nitré, mais ce corps est difficile à préparer, de sorte que, bien qu'il teigne la laine et la soie en jaune foncé, il n'est pas employé dans la pratique.

Acide naphtylpurpurique. — Les naphtylpurpurates se préparent par un procédé analogue à celui qui sert à préparer les isopurpurates; mais la réaction doit être faite dans une solution alcoolique. On dissout du naphtol binitré dans 40 fois son poids d'alcool bouillant, dans un flacon muni d'un réfrigérant à reflux et l'on ajoute peu à peu une solution aqueuse concentrée de cyanure de potassium mélangée d'alcool. Il se forme d'abord un composé orangé de potassium et de naphtol binitré et le liquide bouillant prend une teinte brun foncé. On concentre alors la solution par distillation et on purifie par pression et recristallisation dans l'eau le naphtylpurpurate $C_{11}H_6KAz_3O_4$ qui se sépare par refroidissement. Il se présente sous la forme de lames brunes microscopiques, très-solubles dans l'eau et douées d'une légère fluorescence verte. L'acide libre n'a pas été obtenu.

Indophane. — Ce composé est produit également par l'action du cyanure de potassium sur le naphtol binitré. Dans ce but, on dissout, à l'aide de l'ammoniaque, 6 parties du composé nitré dans 400 parties d'eau bouillante, et à ce liquide on ajoute graduellement une solution concentrée chaude de 9 parties de cyanure de potassium. Dès que la précipitation est complète, on lave parfaitement le produit à l'eau bouillante et l'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique très-étendu le mélange violet d'indophane libre et d'indophane potassique, afin d'enlever le potassium; on lave ensuite jusqu'à élimination complète de l'acide et on fait sécher.

L'indophane pure, $CH_{10}Az_4O_4$, présente une teinte violette

et une brillante phosphorescence verte. Elle est insoluble dans l'eau et l'alcool, mais assez soluble dans l'acide sulfurique concentré qu'elle colore en rouge pourpre.

La *résorcine-indophane* est une substance analogue à celle que nous venons de décrire ; elle se forme quand on traite par le cyanure de potassium la trinitrorésorcine (acide stypnique) par le cyanure de potassium. Schreder (1) la prépare en ajoutant graduellement 1 partie de cyanure de potassium, dissoute dans 5 parties d'eau à 35°, à une solution de 5 parties de stypnate de potasse dans 50 d'eau à 75° et maintenant le mélange à cette température pendant 10 ou 15 minutes ; il se sépare un composé potassique de la résorcine-indophane, on le recueille et on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que l'eau commence à prendre une couleur verte. En ajoutant de l'acide sulfurique étendu à une solution chaude concentrée de ce sel et laissant refroidir, la résorcine-indophane impure cristallise en fines aiguilles. On peut la purifier en exprimant les cristaux, les dissolvant dans l'eau chaude, filtrant et ajoutant au liquide clair de l'acide chlorhydrique concentré.

La *résorcine-indophane*, $C_9H_4Az_4O_6$, se présente sous la forme de petites aiguilles à fluorescence bronzée, insolubles dans l'alcool, mais très-solubles dans l'eau et donnant une solution d'un bleu-violet pur ; elle se dissout également dans l'acide sulfurique concentré, mais se précipite sans altération par une addition d'eau. La *résorcine-indophane potassée*, $C_6H_2K_2Az_4O_6+H_2O$, cristallise en aiguilles microscopiques qui se dissolvent difficilement dans l'eau froide, mais aisément dans l'eau bouillante avec une couleur verte semblable à celle du manganate de potasse. La solution aqueuse concentrée se prend en gelée par le refroidissement; mais, si l'on ajoute de la potasse, le sel se sépare à l'état cristallin. Il est insoluble dans l'alcool et, lorsqu'on le chauffe fortement, se décompose avec explosion.

Chloroxynaphtaquinone ou acide *chloroxynaphtalique*. —

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, CLXIII, 297.

Quand on traite la naphtaline par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, on la convertit en un mélange de naphtaline monochlorée et de naphtaline bichlorée ; si l'on fait ensuite bouillir ce produit avec de l'acide nitrique, on obtient de l'acide phtalique et du chlorure de chloroxynaphtyle. Quand on fait bouillir ce dernier composé avec une liqueur alcaline étendue, il se décompose et donne un sel d'acide chloroxynaphtalique $C_{10}H_5ClO_3$, dont on peut isoler l'acide à l'aide d'une précipitation par l'acide chlorhydrique. L'acide pur est une poudre cristalline jaune pâle qui donne avec le barium, le zinc et le cuivre des composés bien cristallisés. Il teint la laine, sans mordant, en écarlate. Quelques-uns des sels de cet acide sont de belles couleurs. La préparation en grand de cet acide et de ses sels est faite par MM. P. et E. Depouilly.

Carminaphta. — Ce composé a été obtenu pour la première fois par Laurent, par l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique sur la naphtaline ; mais les conditions de sa formation ne sont pas encore bien déterminées. Il est d'un rouge carmin, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. Il teint la laine et la soie et donne des teintes orangées et violettes.

Acide nitroxynaphtalique. — Ce corps, appelé aussi jaune français et acide chryséique, a été découvert par Durant et Gélis. On le prépare en chauffant à 150°, dans un courant d'air, un mélange de 20 parties de nitro-naphtaline, 50 de chaux éteinte, et 15 de potasse dissoutes dans le moins d'eau possible. En 10 ou 12 heures, la masse prend une couleur jaune foncé et la réaction peut être considérée comme terminée. En épuisant le produit par l'eau, on obtient un liquide jaune rougeâtre. Ce dernier, concentré et fortement acidulé par l'acide chlorhydrique, laisse déposer la matière colorante sous forme de magma jaune, que l'on lave à l'eau et que l'on dessèche. Il se dissout aisément dans l'acide acétique, l'alcool et l'eau chaude et on peut l'obtenir en belles aiguilles jaune d'or non volatiles. Il teint la soie et la laine en jaune d'or.

Naphtylamine. — Cette base est à la naphtaline ce que l'aniline est à la benzine ; on la prépare par un procédé analogue au mode de préparation de l'aniline.

La naphtylamine $C_{10}H_9Az$ ou $C_{10}H_7AzH_2$ a été découverte par Zinin en 1842 ; il l'a obtenue en traitant la nitro-naphtaline par le sulfhydrate d'ammoniaque. Dans ce but, il préparait la nitro-naphtaline en traitant à la température ordinaire, pendant 5 ou 6 jours, de la napthaline très-divisée par de l'acide nitrique d'une densité de 1,35 et agitant à fond le mélange de temps en temps ; ou bien, plus rapidement, en chauffant les deux corps à 100°, et ayant soin d'agiter constamment. On lavait parfaitement le produit et on l'exprimait fortement. Pour l'obtenir pur, il faut le faire cristalliser dans l'alcool.

Dans le procédé de Zinin, on dissout la nitro-naphtaline dans une solution alcoolique d'ammoniaque, on fait passer jusqu'à saturation de l'hydrogène sulfuré dans le liquide et on laisse reposer. Du soufre se trouve mis en liberté et la nitro-naphtaline est réduite en naphtylamine.

$$\underset{\text{Nitro-naphtaline.}}{C_{10}H_7AzO_2} + 3H_2S = \underset{\text{Naphtylamine.}}{C_{10}H_7AzH_2} - 2H_2 + 2H_2O + 3S$$

Piria a réussi à préparer la naphtylamine en convertissant d'abord la nitro-naphtaline en thionaphtamate d'ammoniaque, par l'ébullition avec l'alcool étendu et le sulfite d'ammoniaque, puis chauffant le produit avec de l'acide sulfurique étendu. Il se forme alors du sulfate de naphtylamine.

$$\underset{\text{Acide thionaphtamique.}}{2\,C_{10}H_9AzSO_3} + 2H_2O = \underset{\text{Sulfate de naphtylamine.}}{(C_{10}H_9Az)_2H_2SO_4} + H_2SO_4$$

Roussin réduit la nitro-naphtaline par l'étain et l'acide chlorhydrique, mais le meilleur procédé est, sans contredit, celui de Béchamp qui sert aujourd'hui à préparer la naphtylamine. Il consiste à fondre au bain de sable dans un vase en fer, 2 parties de nitro-naphtaline, à ajouter 2 parties de tournure de fer et à mêler parfaitement le tout. On enlève alors le vase du

bain de sable et on verse dedans 2 parties d'acide acétique ce qui produit une violente réaction. Dès qu'elle est terminée et qui se produit est refroidi, on le mélange avec 2 parties de chaux vive, on introduit le tout dans une cornue et on soumet à la distillation, soit *per se*, soit dans un courant de vapeur. Ballo préfère décomposer le produit par une solution de soude caustique et distiller ensuite dans la vapeur.

La naphtylamine cristallise en aiguilles blanches soyeuses qui prennent bientôt, sous l'influence de l'air, une teinte brun-pourpre. Son odeur, très-désagréable, est excessivement persistante. Elle fond à 50° et bout au-dessus de 240°. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais se dissout aisément dans l'alcool ou l'éther et dans les solutions acides.

Elle est facile à sublimer.

L'*azodinaphtyldiamine*, $C_{20}H_{15}Az_3$, est une base découverte par Perkin et Church. On l'obtient en traitant le chlorhydrate de naphtylamine par un mélange d'hydrate et de nitrite de potasse.

La réaction est la suivante :

$$\underset{\text{Chlorhydrate de naphtylamine.}}{2(C_{10}H_9AzHCl)} + KHO + KAzO_2 = \underset{\text{Azodinaphtylamine.}}{C_{20}H_{15}Az_3} + 2KCl + 3H_2O$$

Dans la préparation de cette substance, il faut tenir compte du degré de concentration des solutions et de la température à laquelle on opère ; si, en effet, on ajoute une solution moyennement concentrée d'hydrate et de nitrite de potasse à une solution de chlorhydrate de naphtylamine saturée à 170° et contenant 35 grammes de sel par litre, le produit obtenu est mêlé d'une forte proportion de matières résineuses; si, au contraire, la solution est trop diluée, la potasse précipite de la naphtylamine inaltérée. C'est pour cette raison que Lecco (1) conseille de faire un essai préliminaire avec de petites quanti-

(1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, VII, 1290.

tés des solutions ; quand le précipité est rouge-brun, les solutions peuvent être considérées comme convenables pour la température indiquée. S'il est brun foncé, les liquides sont trop concentrés. On purifie ce précipité en le dissolvant dans un mélange bouillant d'alcool et d'éther, filtrant à chaud et ajoutant de l'eau chaude jusqu'à ce que le liquide se trouble ; par refroidissement, l'azonaphtyldiamine se dépose en aiguilles rouge-brun, douées d'un reflet vert métallique. Elles fondent à 175° suivant Lecco, à 130° suivant Perkin; elles sont assez solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine ; mais insolubles dans l'eau. Leurs solutions acides sont violettes, mais recouvrent leur teinte orangée primitive sous l'influence d'un alcali.

Rosanaphtylamine. — Cette matière colorante, connue aussi sous le nom de *Rouge de naphtylamine* et de *Rouge de Magdala*, semble se produire quand on traite la naphtylamine par les agents oxydants, tels que le nitrate mercurique ou le bichlorure d'étain, mais la quantité formée est beaucoup trop petite pour rendre ces procédés utilisables dans l'industrie.

Le procédé adopté par Girard consiste à chauffer un sel de naphtylamine avec une quantité convenable d'azodinaphtyldiamine. Les proportions employées sont les suivantes :

Azodinaphtyldiamine en poudre	3	kil.
Naphtylamine	3	—
Acide acétique cristallisable.	2 1/2	

On chauffe ces matières au bain de sable, à une température de 170° environ, dans un matras de verre d'une capacité de 9 à 10 litres.

Les matériaux se dissolvent peu à peu; il se dégage de l'ammoniaque, et la masse prend une couleur rouge. Il faut avoir soin d'arrêter l'opération dès que la coloration violette commence à apparaître sur les côtés du vase. On ajoute alors environ 180 grammes d'acide acétique cristallisable, on mêle parfaitement, puis on verse le contenu du flacon sur des plaques de fer et on laisse refroidir. Pour purifier le produit brut, on le

dissout dans 50 fois son poids d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et on filtre avec soin au travers d'un tissu de laine. On neutralise ensuite exactement par le carbonate de soude et on précipite la matière colorante par un excès de sel marin, comme dans le cas des couleurs d'aniline. Ce précipité consiste en cristaux de chlorhydrate de rosanaphtylamine impur. On peut le purifier suffisamment pour les besoins de la teinture en le dissolvant à deux reprises dans l'acide étendu et précipitant chaque fois par le sel. On peut aussi purifier le produit brut en le décomposant par un léger excès de solution de soude, distillant dans un courant de vapeur la naphtylamine inaltérée, dissolvant le résidu dans l'acide chlorhydrique et précipitant comme nous venons de le dire. Cette couleur est préparée commercialement par M. Scheurer-Kestner et par MM. Durand et Huguenin, de Bâle.

La base elle-même, la *rosanaphtylamine*, C_{30}, H_{21}, Az_3, n'a pas été obtenue à l'état pur; mais sa composition peut être déduite de celle de ses sels. Son mode de formation est le suivant :

$$\underset{\text{Azonaphtyl-diamine.}}{C_{20}H_{15}Az_3} + \underset{\text{Naphtyl-amine.}}{C_{10}H_9Az} = \underset{\text{Rosanaphtyl-amine.}}{C_{30}H_{21}Az_3} + AzH_3$$

Il est complètement analogue au mode de formation du bleu d'azodiphényle par l'action de l'aniline sur l'azodiphényldiamine. Le *chlorhydrate de rosanaphtylamine*, lorsqu'il est pur, forme de belles aiguilles à reflet métallique vert. Elles ne sont que peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante et très-solubles à chaud dans l'alcool. La base libre, traitée par les iodures de méthyle et d'éthyle, donne des matières colorantes parfaitement cristallisées.

En chauffant de l'azodinaphtyldiamine avec de l'aniline ou de la toluidine, Lecco est parvenu à obtenir de nouvelles matières colorantes très-analogues au rouge de magdala.

Violet de naphtylamine. — Cette matière colorante est obtenue par un procédé analogue à celui qui sert à préparer le noir d'aniline, mais elle ne paraît pas être, comme ce dernier, le

résultat final d'une oxydation ; elle semble n'en être qu'un terme intermédiaire.

Kielmayer imprime avec le mélange suivant :

Amidon	456 gr.
Eau	2500 —
Naphtylamine.	118 —
Acide chlorhydrique (densité 1,12).	79 —

On dissout la naphtylamine dans l'acide étendu d'une partie de l'eau (1/2 lit.), puis on ajoute cette solution à l'amidon que l'on a fait bouillir avec le reste de l'eau (1 litre) et on porte le tout à l'ébullition pendant quelques minutes. Après refroidissement, on ajoute 13 1/2 grammes de chlorate de potasse dissous dans 300 grammes d'eau. On expose pendant 3 jours à la chambre d'oxydation les pièces imprimées, puis on les passe dans un bain faible de soude et finalement dans un bain de savon. La teinte produite dépend beaucoup de la température de la chambre d'oxydation ; cette température doit être basse et l'atmosphère ne doit pas contenir de vapeurs d'acide acétique.

Blumer-Zweifel emploie pour l'impression le mélange suivant :

Eau de gomme.	1 litre.
Naphtylamine. de 15 à	45 gr.
Solution de chlorure de cuivre à 51° B.	15 —

Après l'impression, on expose les pièces à la chambre d'oxydation, pendant 2 ou 3 jours, à une température de 25°, puis on lave au savon. 15 grammes de naphtylamine donnent une teinte pâle, 30 une teinte moyenne et 45 une teinte foncée. Les alcalis font virer cette couleur au rouge et les acides lui donnent une teinte bleue.

Ballo a obtenu une couleur violette semblable sous tous les rapports au violet d'Hofmann, en chauffant la fuchsine avec de la naphtaline monobromée. La solution alcoolique saturée de cette matière colorante est d'une couleur violette tellement foncée, qu'elle semble presque noire, tandis que l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique au liquide change la couleur en bleu.

Il existe encore deux autres couleurs de naphtaline, l'acide oxynaphtalique et la naphtazarine ou dioxynaphtaquinone, que nous avons déjà décrites en traitant de l'alizarine (p. 56), car on a cru un moment que l'acide oxynaphtalique serait identique avec l'alizarine et la naphtazarine fut, pendant quelque temps après sa découverte par Roussin, considérée comme l'alizarine elle-même.

APPENDICE

MOYENS POUR RECONNAITRE LES COULEURS FIXÉES SUR LES TISSUS PAR LA TEINTURE OU PAR L'IMPRESSION

I. — COULEURS

DÉSIGNATION de la MATIÈRE COLORANTE.	COMBUSTION de la FIBRE COLORÉE sur une lame de platine.	IMMERSION dans L'AC. CHLORHYDR. étendu.	IMMERSION dans la LESSIVE DE SOUDE.
Bleu de cuve. — Pour l'impression: bleu de faïence.	Laisse une petite quantité de cendre incolore, contenant quelquefois de la chaux. La cendre qui provient du bleu de faïence peut aussi contenir un peu d'oxyde de fer.	N'éprouve pas d'altération.	N'éprouve pas d'altération.
Carmin d'indigo. — (Sulfindigotate alcalin, bleu de Saxe).	Laisse une petite quantité de cendre blanche, contenant quelquefois de l'étain.	Il perd un peu de sa couleur.	Il perd un peu de sa couleur; la solution et quelquefois le bord de l'échantillon du tissu deviennent verdâtres.
Bleu de Berlin. — Bleu chimique, bleu Louise, bleu de France, bleu de Dôle, bleu Napoléon, bleu royal.	Cendre : ferrugineuse, rougeâtre.	N'est pas altéré.	Devient peu à peu jaune. La solution sursaturée avec HCl et additionnée de quelques gouttes de Fe^2Cl^6 devient bleue.
Bleu de Campêche. — Bleu de bois.	Résidu blanc, plus rarement grisâtre. La cendre contient de l'alumine, et, en outre, mais plus rarement, un peu d'oxyde de cuivre.	Devient rouge ainsi que le liquide.	Un peu plus foncé, bleu pur.
Bleu d'aniline.	Cendre peu abondante, sans trace d'une base de mordant.	N'éprouve pas d'altération.	Les nuances foncées deviennent promptement violettes; celles qui sont claires deviennent couleur de chair.

BLEUES.

IMMERSION dans une solution de CHLORURE DE CHAUX	IMMERSION dans une solution DE CAMÉLÉON additionnée d'ac. sulfurique.	OBSERVATIONS PARTICULIÈRES.
Blanchit peu à peu.	Se décolore assez promptement.	Se rencontre sur la laine, le coton et les tissus de lin ou de chanvre, mais pas sur la soie. L'acide azotique donne une tache jaune. Si l'on place dans une petite capsule de porcelaine, recouverte avec un verre de montre, la fibre colorée avec le bleu de cuve, et si l'on chauffe très-doucement au-dessus d'une flamme d'alcool aussi petite que possible, on voit apparaître au bout de peu de temps des vapeurs violettes ayant l'odeur caractéristique de l'indigo et qui se condensent sur le verre de montre sous forme d'un corps bleu.
Blanchit peu à peu.	Il est un peu moins altéré que le bleu de cuve.	Sur toutes les fibres. Après le traitement par l'acide azotique, on peut dans le liquide découvrir l'acide sulfurique sans difficulté. L'indigo ne peut pas en être séparé par sublimation. Humecté avec du protochlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique, il devient vert, puis jaune. Le bleu de cuve résiste un peu mieux.
N'éprouve pas d'altération.	Vert sale.	Sur la soie, la laine, le coton, déteint en présence du savon, devient plus pâle à la lumière. Ne déteint pas en présence des acides. N'éprouve pas d'altération sous l'influence du protochlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique.
Se décolore.	Les nuances claires deviennent jaunes, les foncées brunes.	Il est par lui-même terne, foncé et de mauvais teint, mais il se rencontre souvent à côté du bleu d'indigo sur la laine et le coton. S'il se trouve par dessus l'indigo, l'acide chlorhydrique l'enlève en laissant ce dernier.
La couleur est détruite peu à peu, plus rapidement sur le coton que sur la laine et la soie.	Est peu à peu décolorée.	Se rencontre plus rarement sur les tissus de coton, de lin et de chanvre teints, se trouve au contraire fréquemment sur les étoffes imprimées. L'acide azotique donne d'abord une coloration bleu-vert foncé, l'endroit humecté devient ensuite jaune-brun. N'éprouve que peu d'altération sous l'influence du protochlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique, quelquefois il devient verdâtre, mais il reprend sa couleur au contact de l'eau ; il se comporte de la même manière en présence de l'acide chlorhydrique concentré.

DÉSIGNATION de la MATIÈRE COLORANTE.	COMBUSTION de la FIBRE COLORÉE sur une lame de platine.	IMMERSION dans L'AC. CHLORHYDR. étendu.	IMMERSION dans la LESSIVE DE SOUDE.
Azaline.	Comme le bleu d'aniline.	N'éprouve pas d'altération.	D'un beau violet.
Outremer.	Cendre bleue.	Se décolore en dégageant de l'hydrogène sulfuré.	N'éprouve pas d'altération.

IMMERSION dans une solution de CHLORURE DE CHAUX	IMMERSION dans une solution DE CAMÉLÉON additionnée d'ac. sulfurique.	OBSERVATIONS. PARTICULIÈRES.
Est peu à peu décolorée.	Éprouve peu d'altération.	Comme le bleu d'aniline.
—	—	N'est employé que pour l'impression. Le plus ordinairement, il est fixé avec du blanc d'œufs ; par conséquent, lorsqu'on incinère le tissu, même si c'est du coton, il donne naissance aux produits qui se forment quand on brûle des corps azotés. (Odeur de corne brûlée, réaction de l'ammoniaque, etc.)

COULEURS

NOM DE LA COULEUR.	COMBUSTION de la FIBRE COLORÉE sur une lame de platine.	ÉBULLITION DANS DE L'EAU contenant 1/2 p. 100 de savon.	IMMERSION dans L'ACIDE AZOTIQUE étendu.
Quercitron (et flavine).	La cendre contient de l'alumine.	L'eau se colore sans beaucoup altérer la couleur.	Devient brunâtre.
Graines d'Avignon. (Graines jaunes, graines de Perse.)	La cendre contient aussi de l'alumine, ou, si la coloration est plus orange, de l'oxyde d'étain.	Comme le précédent.	Comme le précédent.
Bois jaune. (Morus tinctoria et bois de fustet.)	La cendre contient de l'alumine.	Presque décoloré.	Comme le précédent.
Gaude. (Reseda luteola.)	La cendre contient de l'alumine en outre de l'étain, mais rarement.	Peu altéré.	Peu altéré.
Racine de Berberis. (Bois d'épinevinette.)	Ne donne pas de base de mordant.	Peu altéré.	Rouge-brun, ainsi que le liquide.
Curcuma.	Ordinairement ne donne pas de base de mordant.	Brunit fortement, mais reprend sa couleur par l'action des acides.	Peu altéré.
Rocou.	Pas de base de mordant.	Plus foncé.	D'abord brun rouge, puis jaune verdâtre, enfin blanchit.
Acide picrique.	Pas de base de mordant.	Perd sa couleur jaune.	Peu d'altération.
Jaune de chrome et orange de chrome.	On trouvera du plomb dans la cendre.	Devient plus orange.	Se décolore.
Nankin (jaune de rouille.)	Cendre brun-rouge, contient de l'oxyde de fer.	Plutôt plus vif, autrement peu de changement.	Se détruit promptement.
Jaune d'orpiment.	Vapeur qui a l'odeur de l'acide sulfureux et de l'ail.	Peu altéré.	Peu altéré.

JAUNES.

TRAITEMENT A CHAUD avec un mélange de 100 c. c. $HAzO^3$ à 1, 5, 6 vol. H^2O et 40 vol. d'alcool. ADDITION de quelques gouttes d'acétate de plomb.	IMMERSION DANS L'AMMONIAQUE caustique.	CARACTÈRES PARTICULIERS.
L'extrait acide est jaune, le précipité volumineux jaune pâle.	Humide, il paraît brunâtre; après la dessiccation, il est peu changé.	Les réactions de ces trois matières colorantes offrent beaucoup de ressemblance, parce que la nature chimique des pigments est aussi très-analogue. Le jaune d'Avignon sert seulement pour l'impression des tissus et pas pour la teinture. On l'emploie avec un mordant d'alumine pour le jaune, avec un mordant d'étain pour l'orange, qui n'est pas très-bon teint. Si l'on évapore l'extrait obtenu avec l'acide azotique étendu et l'alcool, puis si l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré, il se produit une coloration rouge (plus intense sur la laine que sur le coton). (Acide rufimorique?)
Tout à fait comme le précédent.	Change peu de ton, se dissout un peu.	
Tout à fait comme le précédent.	Devient couleur orange, le liquide se colore.	
Tout à fait comme le précédent.	Peu altéré.	Employé pour toutes les espèces de fibres.
Pas de précipité apparent.	Pas fortement altéré.	N'est employée que pour la teinture de la soie et du maroquin.
Précipité compacte brun orange.	Rouge brun.	Très-rarement employé seul, mais en général avec d'autres pigments jaunes.
Pas de précipité apparent.	Peu altéré.	N'est pas d'un jaune pur. Presque toujours orange.
Pas de précipité.	Jaune clair; perd un peu de sa couleur.	Ne teint que la soie ou la laine, ordinairement ne se rencontre que sur la première. Une solution de cyanure de potassium le colore en brun-rouge, il ne faut pas confondre cette réaction avec celle des alcalis avec le curcuma.
—	La couleur est en partie enlevée et devient jaune orange.	—
Se détruit : la solution contient du fer.	N'éprouve pas d'altération.	Si l'on ajoute d'abord de l'acide chlorhydrique, puis du prussiate de potasse, il se colore en bleu.
—	Se dissout en grande partie.	Peu employé.

COULEURS

NOM DE LA COULEUR.	COMBUSTION SUR UNE LAME de platine.	ÉBULLITION dans DE L'EAU CONTENANT $^1/_2$ pour 100 de savon.	ON HUMECTE avec une SOLUTION CONCENTRÉE de carbonate de soude.
Cochenille. (Amarante, ponceau cramoisi, suivant le mordant.) La lac-dye fixée sur la laine est la couleur analogue.	Cendre qui contient de l'alumine ou de l'oxyde d'étain, ou ces deux bases.	La couleur est peu altérée, le liquide se colore un peu en lilas.	Le liquide se colore un peu, sans que la couleur des fibres soit beaucoup altérée.
Rouge de Fernambouc. Bois de Brésil.	Cendre contenant ordinairement de l'alumine.	La couleur disparaît, le liquide devient rouge bleuâtre.	Le liquide se colore très-promptement, la fibre reste rouge.
Rouge de garance. (Rouge turc sur le coton, rouge de garance ou de garancine des fonds blancs, rouge de garance sur la laine.)	Cendre contenant de l'alumine.	La couleur devient un peu plus vive.	Un peu de couleur est enlevée, mais la teinte reste presque inaltérée.
Rouge de carthame. (Carmin de carthame.)	La cendre ne contient pas de base de mordant.	Promptement et complétement décoloré.	La fibre devient couleur chair et acquiert un ton jaunâtre bien évident.
Murexide.	La fibre contient un peu d'oxyde de plomb ou du mercure. (On chauffera dans un petit tube).	Se conserve assez bien.	Devient lilas, un peu de couleur est enlevée.
Fuchsine.	Pas de base de mordant, ou arsénite d'alumine.	Devient promptement plus claire, pour la laine la décoloration se produit rapidement.	Se conserve assez bien sans altération.

ROUGES.

IMMERSION dans L'AMMONIAQUE caustique.	ON HUMECTE avec du JUS DE CITRON	ON HUMECTE avec UNE SOLUTION DE parties égales de sel d'étain, d'acide chlorhydrique concentré et d'eau.	REMARQUES.
Un peu de couleur est enlevée, le liquide devient violet.	Jaunâtre, la couleur ne peut pas être complétement rétablie par l'ammoniaque.	Un peu de couleur est enlevée, la fibre devient jaune.	Sur la soie, la laine et le coton.
Beaucoup de couleur est enlevée. Le coton est presque décolorée.	Rouge-jaune, la couleur est restituée par l'ammoniaque.	Le tissu déteint beaucoup en jaune.	Sur la soie et le coton, rarement sur la laine. La couleur déteint en présence du savon.
Sur la laine et la soie, un peu brunâtre. Rouge turc et rouge des fonds blancs peu changés.	Inaltéré. Se conserve bien. Blanchit promptement.	Presque inaltéré, il n'est enlevé que peu de couleur.	Résiste mieux à l'action de tous les réactifs que les autres rouges.
Les fibres et le liquide deviennent rouge-jaune.	Se conserve bien.	Il devient d'un beau jaune paille.	Ne se rencontre pas sur la laine, le plus ordinairement sur la soie, quelquefois aussi sur le coton.
Se conserve assez bien.	Blanchit promptement.	Devient promptement gris.	On la rencontrait souvent sur le coton teint et imprimé, mais plus souvent sur la laine. On la trouve maintenant rarement.
Devient rouge-rose pâle, puis incolore. Lorsqu'on évapore l'ammoniaque absorbée par la fibre, la couleur est rétablie.	Se conserve assez bien.	Est peu à peu décolorée dans les endroits qui ne sont que peu atteints par le réactif, la fibre brunit avant de se décolorer.	Sur la laine et la soie.

LA CENDRE NE CONTIENT NI FER NI PLOMB.

On doit ranger dans ce groupe : 1. Bleu d'indigo et jaune végétal. 2. Bleu de bois et jaune végétal. 3. Vert de Chine. 4. Vert d'aniline. 5. Bleu d'aniline avec acide picrique ou jaune végétal. 6. Vert suédois (arsénite de cuivre). 7. Oxyde de chrome (vert de *Guignet*).

1[1] Le **bleu de cuve d'indigo** peut être reconnu en chauffant l'échantillon dans une petite capsule de porcelaine : l'indigo se volatilise. Voy. *Couleurs bleues.*

1[2]. Le **carmin d'indigo** ne donne pas cette réaction. Ils deviennent tous les deux vert-jaune lorsqu'on les humecte avec du sel d'étain et de l'acide chlorhydrique. L'acide azotique étendu les décompose aussi tous les deux, en laissant le jaune, bien qu'ordinairement un peu altéré. La cendre des deux contient de l'alumine provenant du mordant employé pour le jaune.

2. **Bleu de bois et jaune végétal.** L'acide chlorhydrique colore l'échantillon en jaune-rouge, le liquide devient jaune-vin, mais il devient vert ou bleu par l'addition d'un alcali. La cendre contient de l'alumine.

Il n'est pas de moyen satisfaisant pour déterminer l'espèce du jaune végétal qui est mélangé avec la couleur bleue.

3. **Vert de Chine** (Lo-Kao). Pas de base de mordant dans la cendre, quelquefois un peu de chaux; ne s'altère pas en présence des acides et des alcalis, s'ils ne sont pas trop concentrés. Nous arrive seulement sur la soie (se trouve maintenant rarement sur cette substance).

4. **Vert d'aniline.** Pas de base de mordant dans la cendre. Humecté avec de l'acide chlorhydrique concentré, il devient promptement jaune, même incolore, la couleur est assez bien restituée lorsqu'on n'ajoute beaucoup d'eau.

5. **Bleu d'aniline** avec **jaune végétal** ou **acide picrique.** Le bleu n'est pas altéré par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique. La combinaison se rencontre rarement.

6. **Vert suédois** (arsénite de cuivre). Fondu avec du carbonate de soude, il donne dans la flamme intérieure du chalumeau une paillette de cuivre métallique. Chauffé dans un tube de verre ouvert, il fournit un dépôt d'acide arsénieux et une odeur d'ail.

7. **Oxyde de chrome** (vert de *Guignet*). Fondu avec un peu de salpêtre, il donne une masse jaune soluble, qui, mélangée avec un peu d'acide acétique et de solution d'acétate de plomb, fournit un précipité jaune. Il n'est employé que dans l'impression des tissus.

VERTES.

LA CENDRE CONTIENT DU PLOMB et pas de fer.	LA CENDRE CONTIENT DU FER et pas de plomb	LA CENDRE CONTIENT DU FER et du plomb.
8. Jaune de chrome et bleu d'indigo. — L'échantillon plongé dans de la lessive de soude caustique étendue devient plus bleu et la dissolution contient un peu de chromate de potasse; le chlorure de chaux laisse le jaune et détruit le bleu. La cendre fond en une perle cassante brun-jaune, qui, mélangée avec du carbonate de soude, puis fondue, laisse un grain de plomb.	**9. Bleu de Berlin avec bleu végétal.** — Plongé dans une solution de soude caustique, l'échantillon devient jaune-brun; si l'on ajoute au liquide un peu d'acide chlorhydrique, puis du perchlorure de fer, il se produit un précipité bleu ou vert-bleu.	**10. Bleu de Berlin et jaune de chrome.** — On découvrira le plomb à l'aide du chalumeau, comme en 8, en faisant passer le plomb à l'état métallique. L'acide chromique est combiné à la soude, le produit de la fusion dissous dans l'eau donne avec l'acide acétique et la solution d'acétate neutre de plomb un précipité jaune.

COULEURS

NOM DE LA COULEUR.	ON HUMECTE avec de L'ACIDE CHLORHYDRIQUE concentré.	ON HUMECTE avec un mélange à parties égales de PROTOCHLORURE D'ÉTAIN, de H Cl concentré et d'eau.
Violet d'aniline, d'après *Perkins* (préparé avec l'acide chromique).	Devient bleu. Plongé dans l'eau, il reprend presque complétement sa couleur primitive.	Presque inaltéré.
Violet d'aniline, dit de Parme. Obtenu avec la fuchsine et l'aniline.	Devient verdâtre, le liquide un peu rougeâtre. Plongé dans l'eau, il reprend sa couleur primitive.	Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.
Violet d'aniline, dit de dahlia, obtenu d'une manière analogue à celle du violet de Parme.	Devient verdâtre, le liquide rougit un peu. Plongé dans l'eau, il reprend sa couleur primitive.	Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.
Violet d'aniline d'*Hoffmann*, obtenu avec l'iodure d'éthyle.	Devient jaune. Quelquefois prend auparavant une couleur verte. La couleur est également restituée, si l'on plonge l'échantillon d'étoffe dans l'eau.	Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.
Violet de garance.	Devient rouge-brun. L'eau ne restitue pas la couleur.	Devient un peu brun-rouge. Le liquide enlève très-peu de couleur.
Violet d'orcanette.	Se rapproche plus du lilas, il n'est enlevé que très-peu de couleur.	Éprouve peu d'altération, et d'autant moins que la nuance approche plus du violet-rouge.
Violet d'orseille.	Devient plus clair, plus rouge-brique, voyez *Remarques.*	Est promptement décoloré complétement.
Violet de campêche.	Devient rouge, beaucoup de couleur est enlevée, la solution est rouge.	Déteint beaucoup et devient violet-rouge.

VIOLETTES

IMMERSION DANS UNE SOLUTION d'ammoniaque.	IMMERSION dans une solution de CARBONATE DE SOUDE ou de potasse.	REMARQUES.
Éprouve peu d'altération déteint seulement un peu.	Devient bleu.	Pour la laine et la soie, pas de base de mordant dans la cendre. Pour le coton, quelquefois de l'alumine.
Comme le précédent.	Inaltéré.	Comme le précédent.
Comme le précédent.	Inaltéré.	Comme le précédent.
Comme le précédent.	Inaltéré.	Comme le précédent.
Comme le précédent.	Un peu plus violet, il n'est pas enlevé du tout de couleur.	La cendre contient du fer. Se rencontre presque exclusivement sur le coton.
Comme le précédent.	Peu altéré, il n'est rien enlevé de la couleur.	Sur la soie et le coton, pas de base de mordant ou d'alumine dans la cendre.
Devient violet-bleu.	A la température ordinaire, la couleur tire sur le bleuâtre. Si l'on chauffe, la solution se colore aussi en bleu violet.	Pas de base de mordant. Se trouve sur la laine, la soie et le coton, souvent avec des nuances bleues ou brun-rouge au moyen du bleu d'indigo ou de la cochenille. Ordinairement ces couleurs ne changent pas beaucoup les réactions.
La couleur déteint en violet, aussi fortement qu'avec les dissolutions acides.	Comme avec l'ammoniaque.	La cendre contient de l'oxyde d'étain.

COULEURS

NOM DE LA COULEUR.	ON HUMECTE avec DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE concentré.	ON HUMECTE avec une solution à parties égales de sel d'étain, d'eau et D'ACIDE CHLORHYDRIQUE concentré.
Brun de garancé.	Devient rouge ou orange. L'ammoniaque rétablit la couleur.	Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.
Brun de cachou. (Cachou et chromate de potasse.)	Se conserve assez bien, si d'autres matières colorantes n'ont pas été employées en même temps ; devient seulement un peu plus clair.	Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.
Brun de bois. (Faux brun). — Bois bleu et bois rouge.	Est enlevé avec une couleur violette.	Est enlevé avec une couleur violette.
Bistre de manganèse.	Peu altéré d'abord, est blanchi peu à peu avec dégagement de chlore.	Est rapidement décomposé. Il se produit une tache tout à fait blanche.
Brun obtenu avec **bleu**, **jaune** et **rouge** sur laine. *a.* Fond d'**indigo**. *b.* Fond de **bleu de Berlin.**	N'est pas altéré, du moins le bleu résiste assez bien.	Devient verdâtre. Pas beaucoup altéré. Le bleu résiste assez bien.

BRUNES

INCINÉRATION SUR UNE LAME DE PLATINE.	REMARQUES.
La cendre contient de l'oxyde de fer et de l'alumine.	Seulement sur les tissus de coton, de lin et de chanvre.
Cendre gris verdâtre. Chauffée au chalumeau avec le borax, elle donne un verre vert.	Cette couleur est rarement faite seulement avec le cachou et le chromate de potasse. Fréquemment, on se sert en outre pour les nuances de bois de campêche, de carmin d'indigo, d'orseille, de curcuma. Ces substances rendent la reconnaissance difficile ; cependant le chrome contenu dans la cendre et une certaine résistance à l'action de l'acide (qui laisse le brun de chrome proprement dit), sont caractéristiques.
La cendre contient de l'alumine et quelquefois en même temps de l'oxyde de fer.	Outre ces deux bois, on en emploie encore d'autres pour faire le brun : les réactions sont alors moins certaines.
La cendre contient du manganèse. Donne dans la flamme oxydante à la perle de borax une couleur rouge.	Ne s'emploie plus souvent. La couleur est bon teint. Se rencontre quelquefois à côté de l'indigo pour faire le bleu très-foncé.
La cendre contient de l'alumine, et lorsque c'est un fond de bleu de Berlin, il y a aussi de l'oxyde de fer.	Il est souvent difficile à reconnaître à cause des substances diverses qui se trouvent ensemble.

COULEURS NOIRES

NOM DE LA COULEUR.	COMBUSTION SUR UNE LAME DE PLATINE.	IMMERSION dans L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.
Noir de campêche (mordant de fer).	La cendre contient de l'oxyde de fer.	Déteint avec une couleur rouge-cerise.
Noir et **gris** avec acide tannique et mordant de fer (noir de galle).	La cendre contient de l'oxyde de fer.	Taches blanches, devenant couleur de rouille par l'ammoniaque.
Noir de chrome. — Campêche et chromate de potasse.	La cendre contient de l'oxyde de chrome.	Devient rougeâtre.
Noir de garance ou noir de garancine.	La cendre contient de l'oxyde de fer et de l'alumine.	Devient jaune-rouge, la couleur est restituée par l'ammoniaque.
Noir avec fond de bleu de cuve.	La cendre contient un peu de fer.	Devient bleu.
Noir d'aniline.	Peu de cendre.	Au bout de quelque temps, on voit apparaître une nuance verdâtre.
Gris de charbon.	Peu de cendre.	Inaltéré.

ET GRISES

IMMERSION dans un mélange à parties égales de sel d'étain, d'eau ET D'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRÉ.	REMARQUES.
Violet, déteint beaucoup.	—
Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.	—
Violet, une assez grande quantité de couleur est enlevée.	—
Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.	N'est employé que pour l'impression.
Devient verdâtre.	C'est le noir bon teint qui se rencontre sur la laine. Il faut avoir soin d'enlever avec des acides le noir de noix de galle ou de campêche; le bleu de cuve peut alors être reconnu d'après le tableau des couleurs bleues.
Il devient rapidement vert, puis vert-gris. La couleur n'est pas restituée par l'eau, mais par l'ammoniaque.	Est presque exclusivement employé pour l'impression.
Inaltéré.	Est seulement employé pour l'impression avec albumine.

	PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.	CHALEUR.	EAU.	ALCOOL.	CHLORE.	HYPOCHLORITE DE CHAUX.	ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ	ACIDE SULFURIQUE ou chlorhydrique étendu.	ACIDE NITRIQUE.	ALCALIS.	CHAUX ET BARYTE.	ALUMINE ET SES SELS	PEROXYDE DE FER ET SES SELS.	SELS DE PLOMB.	AUTRES SELS MÉTALLIQUES	FERMENTS.
Rubian $C_{28}H_{34}O_{15}$	Amorphe, brillant, cassant, non déliquescent, jaune foncé et transparent en couches minces, très-amer.	Commence à se décomposer à 130°; donne un sublimé d'alizarine et beaucoup de charbon.	Très-soluble dans l'eau. Enlevé à cette solution par le noir animal.	Moins soluble dans l'alcool que dans l'eau; le noir animal l'absorbe dans cette solution.	Est décomposé par le chlore et donne du chlororubian et du glucose.	Est décomposé avec production de phtalate de chaux.	Se dissout avec une coloration rouge-sang; se décompose et noircit quand on fait bouillir la solution.	Se décompose à l'ébullition en donnant de l'alizarine, de la rubiretine, de la vérantine, de la rubianine et du sucre.	Se décompose à l'ébullition en donnant de l'acide phtalique.	Donne avec les alcalis des composés rouge-sang; est décomposé par un excès d'alcali caustique en donnant de l'alizarine, de la rubiretine, de la vérantine, de la rubiadine et du sucre.	Avec l'eau de chaux et l'eau de baryte, précipités rouges, solubles dans l'eau pure.	Est enlevé à ses dissolutions aqueuses par un excès d'hydrate d'alumine.	» »	Ses solutions aqueuses ne précipitent pas par l'acétate de plomb, mais donnent un précipité rouge avec le sous-acétate.	Ses solutions alcalines réduisent les sels d'or, mais non ceux d'argent ou de cuivre.	N'est pas affecté par la levure, ou les matières protéiques en décomposition, mais se dédouble sous l'influence de l'érythrozyme (ferment de la garance), en alizarine, rubiretine, vérantine, rubiafine, rubiagine et sucre.
Alizarine, $C_{14}H_{8}O_{4}$	Cristallise en longues aiguilles transparentes, jaune foncé et très-brillantes.	A 100°, perd son eau de cristallisation et devient opaque; à 216°, commence à se sublimer en se décomposant en partie et laissant un résidu charbonneux.	Légèrement soluble dans l'eau bouillante qu'elle colore en jaune.	Soluble dans l'alcool bouillant; la solution est jaune foncé, et lorsqu'on la concentre, elle cristallise par refroidissement.	Se décompose par le chlore et se convertit en une substance incolore.	» »	Se dissout, à froid, avec une coloration jaune, la solution n'est pas décomposée par l'ébullition.	» »	Est décomposée par l'acide nitrique bouillant et donne de l'acide phtalique.	Se dissout dans les alcalis avec une coloration violette: ses solutions dans les alcalis caustiques ne changent pas de couleur à l'air, sa solution ammoniacale perd son ammoniaque.	Sa solution ammoniacale donne, avec les chlorures de calcium et de barium, des précipités violets.	Pas plus soluble dans une solution d'alun que dans l'eau bouillante: combinée avec l'alumine, elle n'est pas décomposée par l'ébullition avec une lessive caustique faible.	Le peroxyde de fer l'enlève de sa solution dans la soude ou la potasse caustique.	Sa solution alcoolique donne avec l'acétate de plomb un précipité violet qui devient rouge avec le temps.	Sa solution ammoniacale donne des précipités violets avec les sels d'argent et de cuivre, sa solution alcoolique devient d'un beau violet par l'acétate de cuivre.	» »
Vérantine, $C_{14}H_{10}O_{4}$	Amorphe, pulvérulente, rouge-brun.	Chauffée dans un tube, donne un faible sublimé huileux et beaucoup de charbon.	Presque insoluble dans l'eau froide ou bouillante.	Soluble dans l'alcool bouillant, se dépose de nouveau par refroidissement, sous forme d'une poudre brune.	» »	» »	Se dissout avec une coloration brune, se décompose et noircit quand on fait bouillir la solution.	» »	Est décomposée à l'ébullition par l'acide nitrique concentré, mais non par l'acide étendu.	Se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge-brun sale.	Sa solution ammoniacale précipite par les sels de chaux et de baryte.	» »	» »	Sa solution alcoolique donne un précipité brun foncé avec l'acétate de plomb.	» »	» »
Rubirétine $C_{14}H_{12}O_{4}$	Amorphe, résineuse, cassante, opaque, brun foncé.	Devient molle à 100°, puis fond et se décompose.	Très-peu soluble dans l'eau froide ou bouillante.	Très-soluble dans l'alcool froid.	» »	» »	Se dissout avec une coloration jaune-brun, se décompose et noircit quand on fait bouillir la solution.	» »	Est décomposée par l'acide nitrique bouillant, qui la convertit en une substance jaune peu soluble dans l'alcool.	Se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge-brun.	» »	» »	» »	» »	» »	» »
Rubianine $C_{32}H_{34}O_{10}$	Cristallise en aiguilles soyeuses, brillantes, jaune-citron.	Chauffée dans un tube donne un faible sublimé cristallin et beaucoup de charbon.	Assez soluble dans l'eau bouillante, cristallise par refroidissement de cette solution.	Soluble dans l'alcool.	Décomposée par le chlore, se convertit en perchlororubian?	» »	Se dissout avec une coloration jaune, se décompose et noircit quand on fait bouillir la solution.	» »	Se dissout sans décomposition dans l'acide nitrique concentré bouillant.	Se dissout dans les alcalis en donnant des solutions rouge-sang.	Sa solution ammoniacale donne des précipités rouges avec les chlorures de calcium et de barium.	» »	Se dissout dans une solution de perchlorure de fer, mais sans se convertir en acide rubiacique.	Sa solution alcoolique ne précipite pas par l'acétate de plomb.	» »	» »
Rubiadine $C_{16}H_{12}O_{5}$	Cristallise en aiguilles jaunes ou en écailles jaune d'or, ou en tables carrées.	Chauffée, elle se volatilise entièrement en donnant un sublimé d'écailles jaunes moins brillantes.	Presque insoluble dans l'eau bouillante.	Plus soluble dans l'alcool que la rubianine.	» »	» »	Se dissout avec une coloration jaune foncé, que l'ébullition transforme en jaune brun.	» »	Est décomposée par l'acide nitrique bouillant.	Se comporte comme le rubianine.	Son composé barytique cristallise en aiguilles rouge-brun foncé solubles dans l'eau.	» »	Insoluble dans le perchlorure de fer,	Sa solution alcoolique ne précipite pas par l'acétate de plomb.	» »	» »
Rubiacine $C_{10}H_{12}O_{5}$	Cristallise en aiguilles jaune-verdâtre ou en tables brillantes.	Quand on la chauffe, elle se volatilise entièrement en donnant un sublimé brillant d'écailles jaunes.	Légèrement soluble dans l'eau bouillante.	Se dissout dans l'alcool bouillant et cristallise par refroidissement.	» »	» »	Se dissout avec une coloration jaune et n'est pas décomposé par l'ébullition de la solution.	» »	Se dissout sans décomposition dans l'acide nitrique bouillant.	Soluble, avec une coloration violette, dans les alcalis caustiques.	Sa solution ammoniacale donne des précipités rouges avec les chlorures de calcium et de barium.	Est éliminée de sa solution alcoolique par un excès d'hydrate d'alumine.	Se dissout dans le perchlorure de fer avec une coloration rouge-brun foncé et se transforme par l'ébullition en acide rubiacique.	Sa solution alcoolique donne un précipité rouge-sombre avec l'acétate de plomb.	» »	» »
Acide rubiacique $C_{16}H_{3}O_{3}$	Poudre jaune-citron non cristalline.	Ne donne pas de sublimé cristallin quand on la chauffe.	Légèrement soluble dans l'eau bouillante.	Légèrement soluble dans l'alcool bouillant.	» »	» »	Se dissout avec une couleur jaune qui devient foncée; mais non pas noire par l'ébullition.	» »	Est décomposé par l'acide nitrique concentré.	Dissous dans l'eau bouillante, son sel de potasse cristallise par refroidissement en longues aiguilles soyeuses, rouge-brique. La couleur de sa solution aqueuse est rouge, mais passe au violet par l'addition de la potasse caustique; le sel se décompose à chaud, avec une légère explosion.	La solution aqueuse du sel potassique donne avec le chlorure de calcium un précipité cristallisé orangé et avec le chlorure de barium un précipité jaune.	La solution aqueuse de son sel de potasse donne avec l'alun un précipité orangé.	La solution aqueuse de son sel de potasse passe au rouge-brun avec le perchlorure de fer, mais ne donne pas de précipité.	» »	La solution aqueuse du sel de potasse donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune, qui ne change pas par l'ébullition du liquide; avec le sulfate de cuivre précipité rouge: avec le perchlorure de mercure, précipité jaune cristallisé.	» »

Back of
Foldout
Not Imaged

	PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.	CHALEUR.	EAU.	ALCOOL.	CHLORE.	HYPOCHLORITE DE CHAUX.	ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ	ACIDE SULFURIQUE ou chlorhydrique étendu.	ACIDE NITRIQUE.	ALCALIS.	CHAUX ET BARYTE.	ALUMINE ET SES SELS	PEROXYDE DE FER ET SES SELS.	SELS DE PLOMB.	AUTRES SELS MÉTALLIQUES	FERMENTS.
Rubiafine	Cristallise en aiguilles et en écailles jaunes brillantes.	Quand on la chauffe, se volatilise entièrement en donnant un sublimé jaune cristallin.	Très-peu soluble dans l'eau bouillante.	Se dissout dans l'alcool bouillant et cristallise par refroidissement.	» »	» »	Se dissout, mais ne se décompose pas à l'ébullition.	» »	Se dissout sans décomposition dans l'acide nitrique bouillant.	Soluble dans les alcalis caustiques, avec une coloration rouge violacé; dans les alcalis carbonatés avec une coloration rouge.	» »	» »	Se dissout dans le perchlorure de fer avec une coloration brun-violacé et se convertit par l'ébullition en acide rubiacique.	Sa solution alcoolique donne un précipité cramoisi avec l'acétate de plomb.	Sa solution alcoolique donne un précipité orangé avec l'acétate de cuivre.	» »
Rubiagine	Cristallise en aiguilles jaunes réunies en grains et nodules.	Quand on la chauffe, elle donne un faible sublimé cristallin et un résidu charbonneux abondant.	Insoluble dans l'eau bouillante.	Se dissout aisément dans l'alcool bouillant et ne cristallise pas par refroidissement.	» »	» »	Se dissout avec une coloration rouge-brun, se décompose et noircit quand on fait bouillir la solution.	» »	Se dissout dans l'acide nitrique bouillant; par refroidissement, la solution dépose des aiguilles jaunes brillantes.	Soluble dans les alcalis avec une coloration rouge-sang.	Se dissout dans l'eau de chaux ou de baryte avec une coloration rouge-sang.	» »	Très-peu soluble dans le perchlorure de fer.	Avec l'acétate de plomb, sa solution alcoolique passe au jaune foncé et au bout de quelque temps donne un précipité orangé granuleux.	Se comporte comme la rubiafine avec l'acétate de cuivre.	» »
Acide rubianique $C_{26}H_{30}O_{14}$	Cristallise en aiguilles soyeuses jaune-citron.	Quand on le chauffe, donne un sublimé d'alizarine et beaucoup de carbone.	Se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par refroidissement; sa solution aqueuse est amère et rougit le papier de tournesol.	Soluble dans l'alcool.	Est décomposé lentement par le chlore; les produits de la décomposition sont solubles dans l'eau.	» »	Se dissout avec une coloration rouge-foncé qui devient rouge-brun quand on fait bouillir la solution; il se dégage en même temps un peu d'acide sulfurique.	Se décompose à l'ébullition, en donnant de l'alizarine et du sucre.	Est facilement décomposé par l'acide nitrique bouillant.	Se dissout dans les alcalis caustiques avec une coloration rouge-cerise qui à l'ébullition passe au violet; il se forme de l'alizarine et du sucre; avec le carbonate de potasse, il se produit des aiguilles soyeuses, de couleur puce, du sel potassique.	Sa solution aqueuse donne avec l'eau de chaux un précipité rouge-clair; avec l'eau de baryte un précipité cramoisi.	Sa solution aqueuse ne précipite pas par l'acétate d'alumine.	Se dissout dans le perchlorure de fer avec une coloration vert-brun; le liquide contient du protochlorure de fer.	Avec l'acétate de plomb, la solution aqueuse rougit sans précipité; avec le sous-acétate, elle donne un précipité rouge abondant.	Les solutions alcalines réduisent les sels d'or, mais non ceux d'argent.	Est décomposé par l'érythrozyme et donne de l'alizarine et du sucre.
Chlororubian $C_{22}H_{27}ClO_{12}$	Cristallise en aiguilles orangées légèrement amères quand on les broie entre les dents.	Quand on le chauffe, donne un faible sublimé blanc cristallin et beaucoup de carbone.	Soluble dans l'eau bouillante, se dépose par refroidissement en masses amorphes.	Soluble dans l'alcool bouillant, cristallise par refroidissement, sa solution ne rougit pas le papier de tournesol.	Est converti par le chlore en perchlororubian.	» »	» »	Se décompose à l'ébullition en donnant de la chlororubiadine et du glucose.	Est décomposé par l'acide nitrique bouillant et donne une solution incolore, dans laquelle le nitrate d'argent précipite du chlorure d'argent.	Se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge-sang et se convertit par un excès d'alcali caustique en oxyrubian, en perdant son chlore.	Sa solution aqueuse est rougie par l'eau de chaux; avec l'eau baryte elle rougit et à l'ébullition, se décolore en laissant déposer des flocons rouges.	Sa solution aqueuse ne précipite pas par l'acétate d'alumine.	Se dissout dans le perchlorure de fer avec une couleur jaune-brun, qui devient ensuite brun foncé.	Sa solution alcoolique ne précipite pas par l'acétate de plomb; avec le sous-acétate, elle donne un précipité rouge.	Sa solution aqueuse ne précipite pas par le nitrate d'argent.	» »
Chlororubiadine $C_{16}H_{11}ClO_4$	Cristallise en petites aiguilles et écailles jaunes.	Quand on la chauffe, donne des fumées acides, un faible sublimé cristallin et beaucoup de carbone.	Insoluble dans l'eau bouillante.	Soluble dans l'alcool bouillant, cristallise par refroidissement; sa solution rougit le papier de tournesol.	Est converti par le chlore en une matière jaune foncée, amorphe, résineuse, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.	» »	Se dissout avec une coloration jaune orange, qui devient pourpre par l'ébullition.	» »	Se dissout à froid dans l'acide nitrique d'une densité de 1,52; la solution ne précipite pas par le nitrate d'argent, mais, à l'ébullition, il a produit du chlorure d'argent.	Se dissout dans les alcalis caustiques fixes avec une coloration rouge-violacé et dans l'ammoniaque et les alcalis carbonatés avec une couleur rouge-sang.	Le composé de baryte produit par double décomposition cristallise dans l'eau en longues aiguilles groupées en éventail.	La solution alcoolique ne précipite pas par l'acétate d'alumine.	Insoluble dans le perchlorure de fer.	Sa solution alcoolique ne précipite pas par l'acétate de plomb, même après addition d'ammoniaque.	Sa solution alcoolique donne avec l'acétate de cuivre un abondant précipité brun clair.	» »
Perchlororubian $C_{22}H_9Cl_9O_7$	Cristallise en tables quadrangulaires, incolores, fluorescentes.	Chauffé légèrement se volatilise entièrement en donnant un sublimé d'écailles micacées brillantes, puis se décompose tout à coup avec une légère explosion.	Insoluble dans l'eau bouillante.	Soluble dans l'alcool bouillant, cristallise par refroidissement.	» »	» »	Se dissout et ne se décompose pas par l'ébullition.	» »	Se dissout dans l'acide nitrique d'une densité de 1,52; la solution n'est pas décomposée par l'ébullition.	Insoluble dans les alcalis.	» »	» »	» »	Sa solution alcoolique ne précipite pas par l'acétate de plomb.	» »	» »
Purpurine $C_{14}H_8O_5$	Cristallise en petites aiguilles orangées ou rouges.	Chauffée avec soin, se volatilise sans laisser presque de résidu et donne un sublimé d'écailles et d'aiguilles brillantes.	Légèrement soluble dans l'eau bouillante qu'elle colore en rose.	Soluble dans l'alcool bouillant, cristallise par refroidissement.	» »	» »	Se dissout et ne se décompose pas par l'ébullition.	» »	Se décompose plus aisément que l'alizarine par l'acide nitrique bouillant.	Se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge-violet vif, ses solutions dans les alcalis caustiques fixes perdant leur couleur par l'action de l'oxygène.	Sa solution ammoniacale donne des précipités violets avec les chlorures de calcium et de barium.	Se dissout dans une solution bouillante d'alun, en la colorant en rose; ne se dépose pas par refroidissement, mais précipite par l'acide chlorhydrique.	» »	Sa solution alcoolique donne un précipité violet avec l'acétate de plomb; ce précipité ne s'altère pas avec le temps, mais se dissout en violet par l'ébullition avec un excès d'acétate de plomb.	» »	» »

Paris, imp. E. Lacroix.

Back of
Foldout
Not Imaged

INDEX

Paris. — Imprimerie et librairie de E. Lacroix, rue des Saints-Pères, 54.

sive de la fabrication. — Progrès réalisés jusqu'en 1867. — **Teinture.** — Études sur l'Exposition : France. Pays étrangers. — Machines employées dans les fabriques d'étoffes imprimées en France. — Machines employées dans les fabriques d'étoffes imprimées en Pays étrangers. — Matières colorantes. France, Pays étrangers. — Dessins pour les impressions.

Table des planches.

Machine à essorer les tissus au large pour éviter les plis. — Impression et teinture. — Grilloir à gaz à double effet. — Régulateur de pression. — Machine à imprimer à huit couleurs de C. Hummel. — Chaudière à blanchir 150 pièces. — Chaudière à blanchir à 4 atmosphères. — Appareil du système Waddington. — Tondeuse à deux porte-lames. — Machine à élargir les tissus. — Machine à humecter. — Foulard à plaquer.

PRINCIPAUX OUVRAGES ET MÉMOIRES DU MÊME AUTEUR SUR LE BLANCHIMENT, LA TEINTURE ET L'IMPRESSION DES TISSUS.

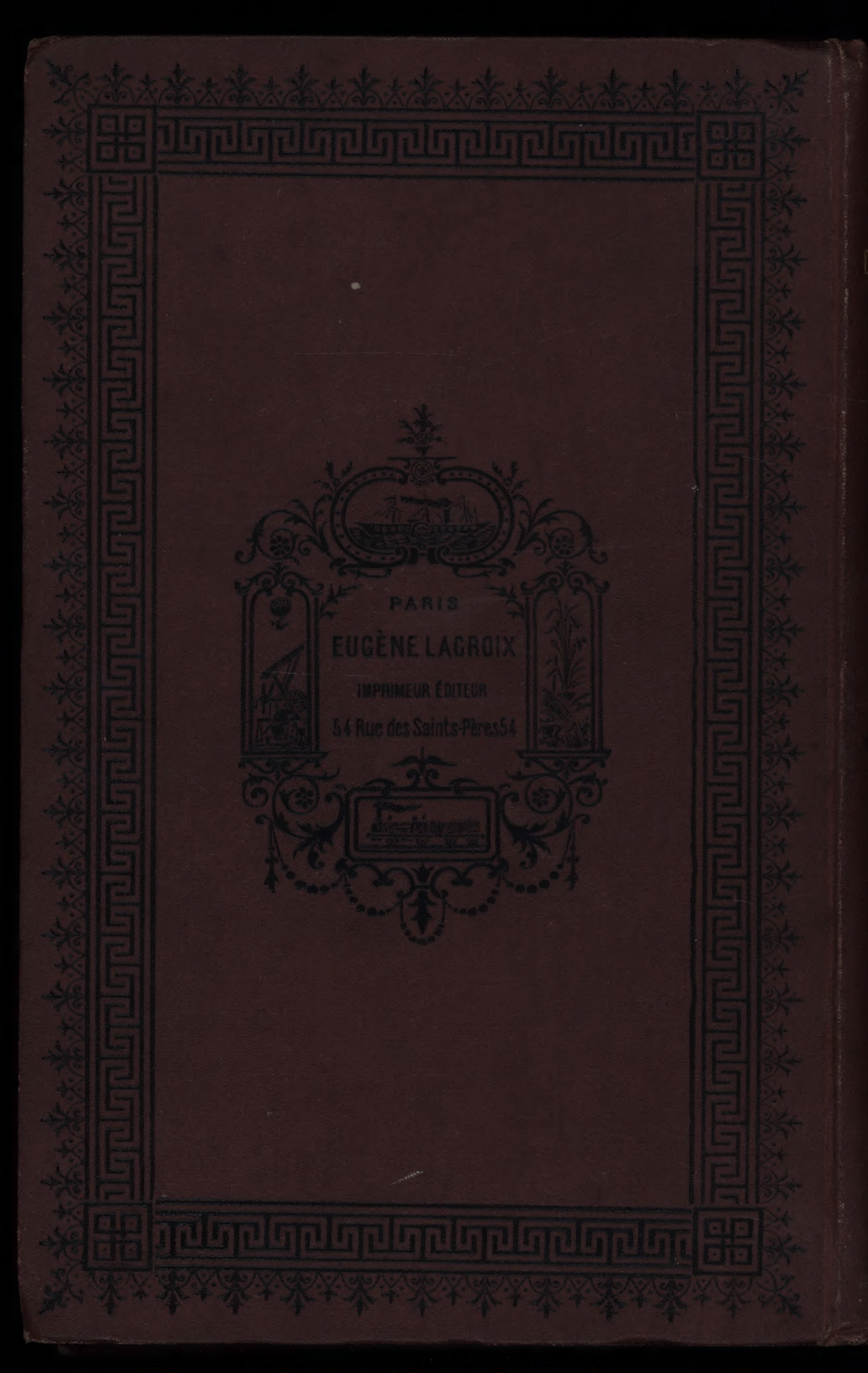
Guide pratique de la **Fabrication des tissus imprimés** : impression des étoffes de soie. etc.; comprenant : Genre vapeur, Impression, Fixage, Lavage, Azurage, Apprêt. Composition des mordants et des couleurs vapeur. — Genres dérivés de la Garance, du Bleu de Prusse, du Bois rouge de Sainte-Marthe, de la Noix de Galle, de l'Oxyde de fer, de l'Indigo et de l'Acide nitrique, etc., etc. Ouvrage accompagné de planches et enrichi de nombreux échantillons teints. — 2e édition augmentée d'un appendice in-18 jésus 142 pag. 10 »

Un chapitre sur la teinture ; **La Gaude**, br. gr. in-8 (*extrait des Annales du Génie civil.* 1 25

— La **Garance** et son emploi dans la teinture et l'impression des tissus, gr. in-8 100 pag. (*extrait des Annales du Génie civil*). 5 »

— De l'emploi de l'**Aniline** et de ses composés dans l'industrie des tissus teints et imprimés (*Annales du Génie civil* 1862). — De la **Cochenille** et de son emploi dans la fabrication des tissus imprimés et teints (*Annales du Génie civil* 1863). — De l'**Indigo** et de son emploi dans la fabrication des tissus teints et imprimés (*Génie civil* 1864). — De l'**Orseille** et de son emploi dans la fabrication des tissus teints et imprimés (*Génie civil* 1864). — Du **Bleu de Prusse** et du **Bleu d'outre-mer** de leurs emplois dans la fabrication des tissus teints et imprimés (*Génie civil* 1865). — Du **Cachou** et de son emploi dans la fabrication des tissus teints et imprimés. — Fixation des mordants dans la fabrication des indiennes. — **Bois de Campêche** teinture et impression des tissus. (*Génie civil* 1866). — Du **Rocou** teinture et impression des tissus. (*Génie civil* 1867). — Du **Quercitron**, son emploi dans la teinture et l'impression des tissus. — Du **Bois jaune**, teinture et impression (*Génie civil* 1868). — De l'**Alizarine Artificielle** et de son avenir dans l'industrie des toiles peintes. (*Génie civil* 1869).

Chaque année des *Annales du Génie civil* se vend séparément 25 francs.


PARIS
EUGÈNE LACROIX
IMPRIMEUR ÉDITEUR
54 Rue des Saints-Pères 54